ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

116. BAND

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT

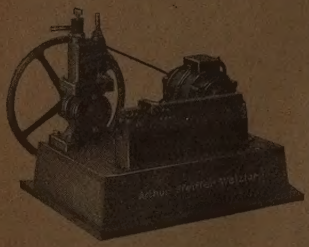
MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor

ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum und Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Band 116 **Inhaltsverzeichnis** Heft 11 u. 12

Originalabhandlungen

Seite

Diemair, W., Strohecker, R. und **Keller, H.,** Beitrag zur Kenntnis flüchtiger Schwefelverbindungen (mit 3 Abbildungen) 385

Reiff, F. und **Toussaint, Susanne Maria,** Die Bestimmung von Gesamtalkali und freiem Alkali in Lösungen von Natriumstannat . . 404

Maier, Willi, Die Kupferbestimmung nach Schachkeldjan mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange (mit 5 Abbildungen) 410

Fuchshuber, H., Siliciumbestimmung durch direkten Kieselsäureaufbau (mit 1 Abbildung) 421

Milbauer, J., Über die Bestimmung von freiem Bleioxyd in der Mennige 427

Ripan-Tilici, Raluca, Eine neue potentiometrische Methode zur Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion 431

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Nachweis und Bestimmung der Alkalien (I. M. Korenman und M. M. Furssina. F. Nydahl. R. Liegeois. J. Kielland. S. Goy. M. I. Ilmenew. J. E. Gieseking und H. J. Snider. W. F. Wepritzkaja und M. L. Gurewitsch) 434

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Arsen (K. Winterfeld, E. Dörle und C. Rauch. Th. v. Fellenberg. A. Hansen. S. Breiter. E. Kahane. F. Garelli und B. Carli) 436

Fortsetzung III. Umschlagseite

Beitrag zur Kenntnis flüchtiger Schwefelverbindungen.

Von

W. Diemair, R. Strohecker und H. Keller.

Aus dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie Frankfurt a. M.
Direktor: Professor Dr. W. Diemair.

[Eingegangen am 11. April 1939.]

Die Veränderungen der Lebensmittel durch chemische, physikalische oder biologische Einflüsse stehen in enger Beziehung zur chemischen Zusammensetzung der Nahrungsstoffe. Da solche Veränderungen mit einer allmählichen Verminderung der Genußtauglichkeit und schließlich mit einem Verderben des Nahrungsmittels verbunden sein können, war man bestrebt, neben den bisher üblichen sinnesphysiologischen Wahrnehmungen auch chemische Nachweis- und Bestimmungsverfahren heranzuziehen. Vor allem waren es die chemisch und biologisch bedingten oxydativen und hydrolytischen Vorgänge und die dabei gebildeten Umsetzungsprodukte, mit welchen sich die Lebensmittelchemie in den letzten Jahren beschäftigte. Unsere Lebensmittel sind in ihrer großen Mehrzahl die Träger der drei wichtigsten Nährstoffgruppen: Kohlenhydrate, Fett- und Eiweißstoffe. Die natürlichen Abbau- und Umsetzungsvorgänge werden also im wesentlichen einmal durch den chemischen Aufbau dieser drei Stoffgruppen, zum anderen aber durch die in den Nahrungsstoffen vorhandenen Enzyme bestimmt.

Bei den Kohlenhydraten und Fetten spielen hydrolytische Vorgänge eine Rolle, die nach den verschiedensten Richtungen zum Nachweis und zur Bestimmung herangezogen werden können. Auch der Abbau der Eiweißstoffe unserer Nahrungsmittel wird primär durch eine Hydrolyse eingeleitet, die eine Spaltung der großen Eiweißmoleküle zu kleineren Bruchstücken und weiter zu Aminosäuren zur Folge hat. Diese Aminosäuren können dann oxydativ, unter Desaminierung, zu Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelwasserstoff aufgespalten werden. Die entstehenden Endprodukte sind für die Veränderung einzelner Nahrungsstoffe charakteristisch. Ammoniak tritt vor allem bei der Fischverderbnis auf, Schwefelwasserstoff bei lagernden Eiern u. a., während im Fleisch verschiedene, zum Teil giftige Amine (Putrescin und Cadaverin u. a.) entstehen können. Neben diesen chemischen Umwandlungen der Eiweißstoffe finden auch physikalische Veränderungen statt, die bei der Lagerhaltung von Nahrungs-

mitteln von Bedeutung sind und wiederholt an anderer Stelle beschrieben wurden.

Einen Einblick in den Umfang solcher Stoffumsetzungen gewährt die mengenmäßige Erfassung der entstehenden Abbau- und Umsetzungsprodukte, indem nach Möglichkeit aus ihrer Vielzahl einzelne charakteristische Umsetzungen herausgegriffen und ausgewertet werden.

Auch die Bestimmung „flüchtiger" Stoffe kann eine zwanglose Erklärung für die stattfindenden Reaktionsfolgen bei den Eiweißstoffen abgeben. So sollte mit den nachfolgenden Untersuchungen durch die Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen aus aufgespaltenen Eiweißstoffen[1]) ein Zusammenhang aufgezeigt werden zwischen den Veränderungen eiweißhaltiger Nahrungsstoffe durch die Zubereitung und die hierbei stattfindenden chemischen Umsetzungen. Auch in jüngster Zeit weisen F. Micheel und G. Bode[2]) darauf hin, daß die Bestimmung der schwefelhaltigen Bausteine der Eiweißstoffe nach vollzogener Hydrolyse keine eindeutigen Ergebnisse über die ursprüngliche Bindung des Schwefels im Molekül liefert und daß ein Vergleich des elementar bestimmten Schwefels mit der Cystein-, Cystin- und Methionin-Bestimmung (im Hydrolysat) gleichfalls nichts Sicheres über die Bindung des Schwefels im nativen Eiweiß auszusagen vermag.

Zweck und Ziel dieser Arbeit war es, die bisherigen, recht mangelhaften Kenntnisse über die flüchtigen Schwefelverbindungen in Lebensmitteln zu erweitern und durch deren Bestimmung Einblick zu gewinnen in die Veränderungen, die diese Stoffe durch chemische, biologische oder physikalische Einflüsse erfahren. Dadurch wird erst die Möglichkeit gegeben, wirksame Maßnahmen zu treffen, um gegebenenfalls eine Wertverminderung und schließlich ein Verderben der Nahrungsstoffe zu verzögern oder vollständig zu verhindern.

Colorimetrische Bestimmung von flüchtigen Schwefelverbindungen.

1. Ausarbeitung eines Nachweis- und Bestimmungsverfahrens.

Zur Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen mußte ein Verfahren gefunden werden, das selbst bei sehr geringen Mengen noch hinreichend genau arbeitet und leicht und schnell anwendbar ist.

[1]) Schwefelverbindungen kommen im Eiweiß vieler tierischer und pflanzlicher Naturstoffe vor; in stärkerem Maße enthalten die plasmareichen jungen Zellen der Vegetationspunkte schwefelhaltige Verbindungen. Soweit bekannt ist, enthalten die pflanzlichen Eiweißstoffe stets unter 2% Schwefel, die tierischen können über 5% aufweisen; schwefelfrei scheinen die Protamine zu sein. Nach Th. Osborne [diese Ztschrft. **41**, 25 (1902)] enthält Edestin 0,88%, Excelsin 1,08%, Legumin 0,38%, Gliadin 1,02%, Hordein 0,84%, Zein 0,6%, Hundeblut-oxyhämoglobin 0,56%, Ovalbumin 1,16%, Ovovitellin 1,02% und Kuhmilchcasein 0,8% Gesamtschwefel. Besonders reich an Schwefel sind das Cystin und das Cystein, das Glutathion und das Methionin. — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 2653 (1938).

Bekannt ist die Methode von J. Tillmans[1]) zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Abwässern, die colorimetrische Bestimmung von flüchtigem Schwefel in Proteinstoffen von K. Theobald[2]) und die von H. Toyoda[3]) angegebene Mikromethode zur Bestimmung von Disulfid und Sulfhydryl. Die Methode von Toyoda beruht darauf, daß die Disulfide und Sulfhydryle mittels Dimethyl-p-phenylendiamins erfaßt und gegen Cystein-Vergleichslösungen colorimetrisch titriert werden. — J. Tillmans bedient sich zum Nachweis von Schwefelwasserstoff des Dimethyl-p-phenylendiamins, das in Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Salzsäurelösung mit EisenIII-chloridlösung eine intensive Blaufärbung gibt.

K. Theobald übernahm dieses Verfahren und erweiterte es zur einfachen colorimetrischen Bestimmung von flüchtigem Schwefel in Proteinstoffen. Er bestimmt den durch Abspaltung mit Natronlauge erhaltenen Schwefel durch Zugabe von 1 *ccm* einer 0,5%igen Dimethyl-p-phenylendiaminlösung in konz. Salzsäure und 1 *ccm* einer 5%igen Eisenchloridlösung zu 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung. Die Auswertung der entstandenen Färbung geschieht durch Zugabe von wechselnden, aber bestimmbaren Mengen einer 0,1%igen Natriumsulfidlösung zu 10 *ccm* der von Schwefelwasserstoff befreiten Eiweißlösung, die noch Eisenchlorid und Farbstofflösung in der erwähnten Konzentration enthält. Durch colorimetrischen Vergleich des gebildeten Methylenblaus von bekanntem Gehalt mit der zu untersuchenden Lösung wird der Schwefelgehalt rechnerisch ermittelt.

Diese Versuchsanordnung hat den Nachteil, daß die Abspaltung des Schwefels in der gleichen Lösung geschieht, in der auch die colorimetrische Bestimmung des Schwefelgehaltes vorgenommen wird. Das Auftreten von Trübungen und störenden Stoffen ist dabei nicht zu vermeiden, so daß eine einwandfreie colorimetrische Auswertung nur schwer möglich ist. Fernerhin hat die Standardlösung von bekanntem Schwefelgehalt nur eine beschränkte Haltbarkeit und muß öfters neu hergestellt werden. Darüber hinaus ist die Ausführung einer einfachen colorimetrischen Messung von der Farbtüchtigkeit des Beobachters und der individuellen Festlegung der Farbgleichheit abhängig.

Somit ergab sich die Aufgabe, diese Nachteile der sonst brauchbaren Methode von J. Tillmans für schnelle und genaue Messungen auf stufenphotometrischer Grundlage auszuarbeiten.

Ermittlung eines geeigneten Oxydationsmittels. Die Hauptschwierigkeit bei der Ausarbeitung eines Bestimmungsverfahrens liegt in der Ermittlung eines geeigneten Oxydationsmittels; die stufen-

[1]) Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2. Aufl. (1932). — [2]) Dissertation, Frankfurt a. M. (1937). — [3]) Bull. Chem. Soc. Japan 9, 263 (1934); vgl. diese Ztschrft. 111, 122 (1937/38).

photometrische Auswertung der Methylenblaufärbung erfordert die Anwendung eines lichtbeständigen Oxydationsmittels von genügender Oxydationskraft und geringer Eigenfärbung.

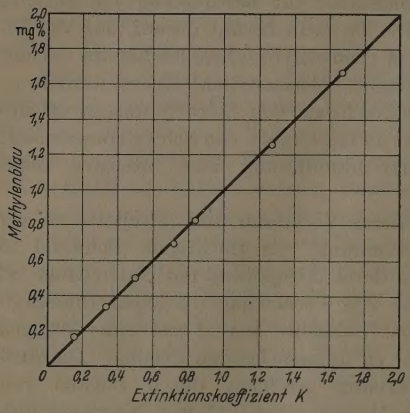


Abb. 58.
Eichkurve für Methylenblaufärbungen verschiedener Konzentrationen.

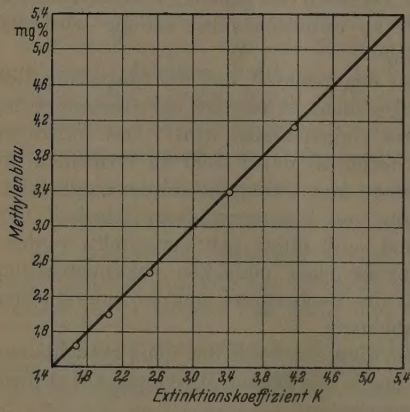


Abb. 59.
Eichkurve für Methylenblaufärbungen verschiedener Konzentrationen.

K. Theobald verwendet bei seinen Versuchen 1 *ccm* einer 5%igen Eisenchloridlösung. Da erfahrungsgemäß aber die Eigenfärbung solcher Lösungen für stufenphotometrische Messungen zu stark ist, wurde versucht, die Gelbfärbung durch geringere Mengen des Oxydationsmittels abzuschwächen. Es zeigte sich aber, daß derart hergestellte Methylenblaulösungen nur kurze Zeit haltbar sind und dann in der Farbintensität nachlassen. Außerdem war zu befürchten, daß bei Anwendung der Methode zur Bestimmung von flüchtigen Schwefelverbindungen in organischem Material das Oxydationsmittel verbraucht würde, so daß größere Mengen von Schwefelwasserstoff nicht erfaßbar sind.

Versuche, das Eisenchlorid durch andere farblose Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Bleidioxyd, Bariumsuperoxyd zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. Eine genaue Dosierung war nur schwer möglich; darüber hinaus traten aber auch Trübungen auf, die einen Farbvergleich unmöglich machten.

Die Anwendung einer lichtbeständigen Eisenchloridlösung ermöglichte die einwandfreie Ausführung der Reaktion. Man verwendete für die Herstellung einer lichtechten Eisenchloridlösung nach Reissner 80 *ccm* ausgekochte 10%ige Salpetersäure mit 40 *ccm* nor-

maler Eisenchloridlösung und 40 *ccm* Wasser [C. Urbach[1])]. Der Zusatz von Salpetersäure gibt der Lösung die Lichtbeständigkeit.

Eine Reihe von Versuchen diente zur Ermittlung der günstigsten Eisenchloridkonzentration. Es ergab sich, daß 1 *ccm* einer Mischung von 10 *ccm* Reissner-Ansatz und 90 *ccm* Wasser vollständig ausreicht, um eine vollständige Oxydation zu Methylenblau bei den im Versuch zu erwartenden Schwefelmengen durchzuführen; ebenso erwies sich 1 *ccm* einer Lösung von 0,5 *g* Dimethyl-p-phenylendiamin in 100 *ccm* konz. Salzsäure als ausreichend. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß die entstehenden Färbungen dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorchen (Abb. 58 und 59, S. 388).

2. Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen in tierischen Stoffen.

Mit dem soeben beschriebenen Verfahren wurden nun bei einer Reihe von tierischen und pflanzlichen Stoffen, die in der Ernährung des Menschen von Wichtigkeit sind, Bestimmungen der leicht abspaltbaren flüchtigen Schwefelverbindungen vorgenommen. Sie hatten zum Ziel, eine durch verschiedene Ursachen bedingte Veränderung in der Zusammensetzung der Eiweißstoffe und damit auch in der Gesamtbilanz des flüchtigen Schwefels zu zeigen.

Die Bestimmung der in einer Substanz vorhandenen gesamtflüchtigen Schwefelverbindungen erfordert ein langes und intensives Erwärmen, wodurch eine weitgehende Aufspaltung der schwefelhaltigen Eiweißstoffe eingeleitet wird. Mit den beschriebenen Versuchen konnte also nur der unter den geschilderten Versuchsbedingungen erhältliche flüchtige Schwefel ermittelt werden.

Arbeitsweise: Die Abspaltung des Schwefels wird so vorgenommen, daß man die zu untersuchende Lösung in einen Destillationskolben bringt und die Schwefelverbindungen in eine Vorlage übertreibt, in der sich die Farblösung und das Oxydationsmittel befinden. Der Destillationsapparat besteht aus einem Destillierkolben von 500 *ccm* Inhalt, der durch einen Schliffansatz mit dem Kühler verbunden ist; daran schließt sich ein zu einem engen Rohr ausgezogener Vorstoß an, der bis auf den Boden eines 30 *ccm*-Meßzylinders reicht. Die Ausmaße der Apparatur sind in Abb. 60 (S. 390) eingetragen.

Durch Eintauchen des Vorstoßes in die Vorlageflüssigkeit [1 *ccm* 0,5%ige Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin in konz. Salzsäure und 1 *ccm* Reissner-Ansatz (S. 388)] wird jeder Verlust an übergehenden flüchtigen Schwefelverbindungen vermieden. Zur leichteren Abspaltbarkeit ist bei manchen Substanzen eine Zugabe von Natronlauge nötig, deren

[1]) Biochem. Ztschrft. **237**, 189 (1931).

Menge von Fall zu Fall bestimmt werden muß. Die Einwage richtet sich nach den zu erwartenden Mengen flüchtiger Schwefelverbindungen und muß im orientierenden Versuch ermittelt werden. Um ein starkes Schäumen zu verhindern, wurde der obere Teil des Destillationskolbens so stark erweitert, daß in ihm der aufsteigende Schaum sich abkühlt und zusammenfällt. Verluste durch Spritzen konnten durch Anbringen eines losen Glaswollepfropfens im oberen Teil des Kühlers verhindert werden. Vor Beginn der Versuche muß die Apparatur, bei abgestellter Kühlung, einige Minuten mit Wasserdampf durchgespült werden.

Die Destillation ließ sich bei einigen Stoffen nicht ohne Eiweißfällungsmittel durchführen. Ein Zusatz von Gerbsäure und dialysierter Eisenoxydlösung war unwirksam, desgleichen ein Zusatz von Seifenlösung. Dagegen konnte durch Zugabe von wechselnden Mengen Paraffin

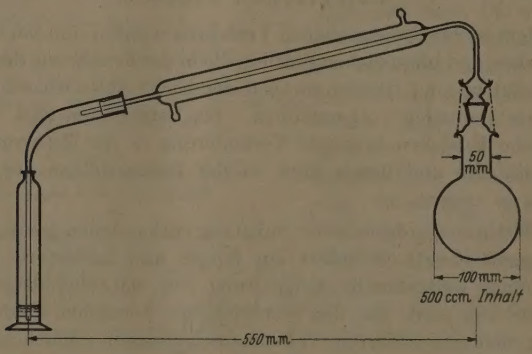


Abb. 60.

das Schäumen fast völlig unterbunden werden. Eine gewisse Schwierigkeit ergab sich (wie das Abweichen der experimentellen Werte der Paralleluntersuchungen bewies) trotz der Einhaltung stets gleichmäßiger Destillationsbedingungen besonders bei der Wärmezufuhr. Bei Stoffen mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen müssen geringfügige stellenweise Überhitzungen im Destillationsgefäß Fehlwerte herbeiführen; die Anwendung eines Öl- oder Sandbades konnte die Fehler nicht beseitigen. Auch die Benutzung einer elektrischen Heizplatte bewährte sich wegen der langen Anwärmezeit nicht. Am besten geeignet war eine dicke Asbestplatte. Um bei allen Versuchen die Gewähr gleichmäßiger Bedingungen und damit die Sicherheit zu haben, daß immer der gleiche Anteil an flüchtigen Schwefelverbindungen übergeht, muß die Erhitzungsdauer so gewählt werden, daß die Zeit vom Beginn des Erwärmens an bis zum Übergehen der ersten Anteile des Destillates immer gleich lang ist. Die Destillationsdauer wurde so befristet, daß nur der „locker" gebundene Schwefel erfaßt und eine weitgehende Aufspaltung der schwefelhaltigen

Verbindungen tunlichst vermieden wurde. Bei einiger Erfahrung ist es nicht besonders schwierig, diese für die Genauigkeit der Bestimmung wesentlichsten Voraussetzungen zu ermitteln und einzuhalten. Durch Zugabe von Glasperlen wurde ein Siedeverzug vermieden und ein gleichmäßiges Kochen der Lösung erreicht. Die Zeit bis zum Beginn des Siedens soll 5 Min. (höchstens 5 Min. + 30 Sek.) betragen; die Destillationszeit beträgt gleichfalls 5 Min.

Fleisch. Zunächst wurde Fleisch auf die Menge der flüchtigen, lose gebundenen Schwefelverbindungen und auf die Veränderungen untersucht, die sich in der Abspaltbarkeit des Schwefels bei der durch Kochen und Braten entstehenden Hitze ergeben. Die Destillation wird so ausgeführt, daß 2,5 *g* Fleisch unter Zusatz von 3 *ccm* 1%iger Natronlauge und 2 *g* Paraffin mit Wasser auf 100 *ccm* ergänzt und davon 20 *ccm* Destillat gewonnen werden.

Zunächst wurde wieder die zur Abspaltung günstigste Laugenkonzentration ermittelt. Es stellte sich heraus, daß mit 3 *ccm* 1%iger Natronlauge die intensivste Blaufärbung erzielt wird. Um das beim Destillieren von Fleisch auftretende Schäumen zu verhindern, wurden 2 *g* Paraffin zugegeben. Für die Untersuchungen kamen Fleischstücke ohne Fett zur Anwendung. Nach dem Zerkleinern in der Fleischmaschine mußte jeweils erst eine Wasserbestimmung vorgenommen werden, um die beim Braten und Kochen auftretenden Gewichtsverluste durch Umrechnung auf Trockensubstanz wieder auszugleichen; alle angegebenen Werte sind auf 100 *g* Trockensubstanz bezogen.

Das Kochen des Fleisches geschah auf zweierlei Art. Einmal wurde das Fleisch mit kaltem Wasser angesetzt und dann 1 Stde. lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht; zum anderen wurde das Fleisch in siedendes Wasser eingelegt und ebenfalls 1 Stde. gekocht. Diese Art der Zubereitung wurde gewählt, um einen Überblick darüber zu bekommen, inwieweit durch die beim Einlegen des Fleisches in siedendes Wasser einsetzende Koagulation der Eiweißstoffe an der Außenschicht das Innere des Fleisches vor einer weiteren Auslaugung der Schwefelverbindungen geschützt wird.

Die Destillation der nach dem Kochen abgegossenen Brühe sollte zeigen, in welchem Maße die Koagulationsschicht ein weiteres Auslaugen des Fleisches verhindert.

Das Braten des Fleisches wurde so vorgenommen, daß Fleischstücke von 100 *g* Gewicht in einer Pfanne über einer offenen Flamme im eigenen Saft gut durchgebraten wurden, so daß beim nachträglichen Zerkleinern in der Maschine keine rohen Fasern mehr sichtbar waren. Es wurde darauf geachtet, daß bei allen Fleischsorten der gleiche Röstgrad erhalten wurde.

Zur Pökelung des Fleisches wurden 150 *g* Schweinefleisch 12 Tage lang in eine Lösung von 24 *g* Kochsalz und 2 *g* Salpeter in 200 *ccm* Wasser gelegt und nach dieser Zeit Lake und Fleisch der Destillation unterworfen, um zugleich auch den Auslaugungsgrad der Lake zu ermitteln. Um einen Überblick über die vorliegende Gesamtmenge an flüchtigen Schwefelverbindungen und damit einen Vergleich für den Anteil der flüchtigen Schwefelverbindungen zu bekommen, wurden bei Rindfleisch Gesamtschwefelbestimmungen vorgenommen. Nach W. Denis[1]) werden 10 *g* feingemahlenes Fleisch mit 20 *ccm* einer Lösung von folgender Zusammensetzung versetzt; durch Eindampfen in einer Quarzschale wird der Schwefel in Sulfat übergeführt. Das Reagens besteht aus einer Lösung von 25 *g* Kupfernitrat, 25 *g* Natrium- und 10 *g* Ammoniumchlorid in 60 *ccm* Wasser. Diese Mischung muß jedesmal vor Gebrauch durch Erwärmen in Lösung gebracht werden.

Das Eindampfen bis zur Trockne geschieht vorsichtig über einer kleinen Flamme, um Verluste an Sulfat zu vermeiden. Nach ¼stündigem Glühen wird die Asche mit 20 *ccm* verdünnter Salzsäure unter Erwärmen aufgelöst und unter Nachspülen mit heißem Wasser auf ein Filter gegeben. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und darin mit 20 *ccm* 10%iger Bariumchloridlösung die Sulfatfällung vorgenommen.

Es ist aus Tab. I (S. 393) ersichtlich, daß Rindfleisch die höchsten Werte für flüchtige Schwefelverbindungen zeigt, dann folgen Kalbfleisch und Schweinefleisch. Bei allen Fleischarten ist ein fast gleichmäßiges Ansteigen der Werte durch Temperaturerhöhung festzustellen. Mit Ausnahme von Kalbfleisch ist bei allen Fleischarten die pyrogene Zersetzung beim Braten sehr deutlich. Kalt angesetztes Fleisch zeigt einen höheren Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen als die durch die Oberflächenschicht vor Zerstörung geschützten heiß angesetzten Fleischstücke. Ähnliche Ergebnisse liefert die von dem angesetzten Fleisch abgegossene Brühe, von welcher die qualitativ bessere (kalt angesetztes Fleisch) einen stärkeren Auslaugungsgrad und damit auch einen höheren Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen zu erkennen gibt.

Überraschend niedrige Werte liefert gepökeltes Schweinefleisch, dessen Gehalt an leicht abspaltbarem Schwefel auf den 20. Teil gegenüber den Schwefelmengen bei unbehandeltem Fleisch zurückgegangen ist. Dementsprechend erhöhen sich die Werte für flüchtige Schwefelverbindungen in der Pökellake, die diejenigen der Fleischbrühe weit übersteigen.

Der Anteil des flüchtigen Schwefels am Gesamtschwefelgehalt kommt in der Relation: flüchtige Schwefelverbindungen:Gesamt-

[1]) Journ. of Biol. Chem. 8, 401 (1910); vgl. auch diese Ztschrft. 89, 410 (1932).

schwefel = 0,82 : 62,5 zum Ausdruck (Tabelle I). Gegenüber rohem Rindfleisch ist bei gekochtem und gebratenem Fleisch eine starke Abnahme des Gesamtschwefelgehaltes festzustellen, die bei gebratenem Fleisch ein Maximum erreicht. Verluste beim Erhitzen dürften die Ursache hierfür sein. Diese Wahrnehmungen stehen im Einklang mit den übrigen beim Braten und Kochen bisher gemachten Beobachtungen.

Tabelle I.

Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen bei verschiedenen Fleischarten in Abhängigkeit von der Zubereitungsart.

Fleischart	Zubereitung	Schwefel in 100 g Trockensubstanz: Schwefel mg	Schwefel in 100 g Trockensubstanz: Gesamt-Schwefel mg
Rindfleisch	roh	0,820	62,50
	in kaltem Wasser angesetzt	2,630	53,70
	in heißem Wasser angesetzt	1,750	27,70
	gebraten	2,270	24,64
	Brühe von heiß angesetztem Fleisch	0,001	—
	Brühe von kalt angesetztem Fleisch	0,003	—
Schweinefleisch	roh	0,280	—
	in kaltem Wasser angesetzt	1,190	—
	in heißem Wasser angesetzt	1,002	—
	gebraten	1,230	—
	Brühe von heiß angesetztem Fleisch	0,001	—
	Brühe von kalt angesetztem Fleisch	0,002	—
Kalbfleisch	roh	0,220	—
	in kaltem Wasser angesetzt	3,940	—
	in heißem Wasser angesetzt	2,800	—
	gebraten	1,470	—
	Brühe von heiß angesetztem Fleisch	0,001	—
	Brühe von kalt angesetztem Fleisch	0,020	—
Pökelfleisch	roh	0,320	—
	Lake aus 150 g Fleisch	0,070	—
	Fleisch gepökelt	0,016	—

Fischfleisch. Auch mit Fischfleisch wurden Bestimmungen flüchtiger Schwefelverbindungen vorgenommen. Es kam frischer Kabeljau zur Anwendung, der unter den gleichen Bedingungen wie bei Fleisch auf verschiedene Arten zubereitet wurde. Die Ausgangsmenge war bei allen Versuchen 2 g; eine größere Menge konnte wegen des starken Schäumens

nicht gewählt werden. Zur Pökelung des Fleisches wurden 200 *g* Kabeljau 10 Tage lang in 300 *ccm* einer Lösung gelegt, die 10% Kochsalz und 1% Salpeter enthielt. Fleisch und Lake waren nach der angegebenen Zeit geschmacklich einwandfrei.

Tabelle II.

Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in 100 *g* Fischfleisch (auf Trockensubstanz berechnet).

Fischart	Zubereitung	Schwefel *mg*
Kabeljau	unbehandelt	0,170
	gebraten	0,480
	in kaltem Wasser angesetzt	0,310
	Brühe von kalt angesetztem Fisch	0,012
	in heißem Wasser angesetzt	0,060
	Brühe von heiß angesetztem Fisch	0,010
	gepökelt	0,050
	Pökellake von 100 *g* Fisch	0,120

Die Versuchsergebnisse der Tab. II stimmen mit den bei der Destillation von Fleisch gemachten Beobachtungen überein. Auch hier zeigte kalt angesetztes Fleisch einen höheren Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen als das heiß angesetzte Fischfleisch. Sehr niedrig ist der Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen bei gepökeltem Fleisch, während die Lake selbst einen starken Auslaugungsgrad zu erkennen gibt.

Milch. Diese Versuche sollten allgemein einen Einblick in die mit verdünntem Alkali leicht abspaltbaren flüchtigen Schwefelverbindungen der Milch und der Milchzubereitungen geben; im besonderen dienten sie der Feststellung, ob durch Anwendung der beim Pasteurisieren der Milch üblichen Temperaturen ein Verlust an flüchtigen Stoffen der Schwefelgruppe und damit eine Wertverminderung der Milch einsetzt.

Die Destillation wurde zunächst ohne Zugabe von Alkali ausgeführt. Die dabei beobachtete ungenügende Intensität der entstehenden Blaufärbungen wies auf die geringe Abspaltbarkeit der Schwefelverbindungen bei Milch ohne Zusatz von Natronlauge hin. In einer Reihe von Vorproben wurde die maximale Schwefelabspaltung durch Alkali ermittelt. Dabei zeigt es sich, daß bei Zusatz von 6 *ccm* 1%iger Natronlauge (auf ein Gesamtvolumen von 100 *ccm* bezogen) die kräftigste Blaufärbung auftritt.

Ausführung der Bestimmung. 10 *ccm* Milch werden mit 6 *ccm* 1%iger Natronlauge versetzt und mit Wasser auf ein Volumen von 100 *ccm* gebracht; in der beschriebenen Weise werden dann 20 *ccm* abdestilliert. Die Zeit bis zum Beginn des Siedens soll 5½ Min. nicht übersteigen, während die eigentliche Destillationszeit 4 Min. beträgt.

Beispiel zur Ausrechnung des Schwefelgehaltes (Milch).

Da das Atomgewicht von Schwefel nur den zehnten Teil von dem Molekulargewicht des Methylenblaus beträgt und die Methylenblaukurve unter einem Winkel von 45° verläuft, so ergeben sich durch Division des erhaltenen Extinktionskoeffizienten durch die Zahl 10 unmittelbar die Werte für Schwefel in *mg*%. Die Berechnung sei am Beispiel für Milch erläutert.

Einwage: 10 *ccm* Milch, auf 100 *ccm* mit Wasser verdünnt.

Destillat: 20 *ccm*. Da die Eichkurve auf 100 *ccm* bezogen ist, muß durch Division durch 5 auf 20 *ccm* umgerechnet werden.

Extinktionskoeffizient: 0,655 = 0,0655 *mg*% Schwefel.

Die Werte sind auf 100 *ccm* Milch zu beziehen.

$$mg \text{ Schwefel in } 100\ ccm \text{ Milch} = \frac{0{,}0655 \cdot 10}{5} = 0{,}1310\ mg \text{ Schwefel}$$

Aus Tab. III ist zu ersehen, daß im Durchschnitt die Werte für Rohmilch nur wenig höher als die für pasteurisierte Milch liegen. Es läßt sich daraus schließen, daß die beim Pasteurisieren üblichen Temperaturen nicht hoch genug sind, um eine erhöhte Abspaltbarkeit des Schwefels zu bedingen. Eine Wertverminderung der pasteurisierten Milch durch Verluste an flüchtigen schwefelhaltigen Stoffen wurde also nicht festgestellt.

Tabelle III.

Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in je 100 *ccm* der verschiedenen Milcharten.

Milchart	Schwefel *mg*	Fett %	Säuregrad
Kurzzeiterhitzte Milch	0,13	3,45	6,60
	0,11	3,60	6,00
	0,12	3,40	6,40
	0,12	3,60	6,40
	0,14	3,50	6,40
	0,13	3,60	6,80
Dauererhitzte Milch	0,11	3,40	6,40
Rohmilch	0,15	2,80	6,00
	0,13	3,30	6,20
	0,14	3,40	6,20
	0,13	3,40	6,40
	0,14	3,50	6,60
	0,14	3,30	6,40
	0,14	3,40	6,20

Milchzubereitungen. Die Destillation der Milchzubereitungen erfolgte in derselben Weise wie bei Milch. Die Schaumbildung war sowohl bei Milch als auch bei deren Zubereitungen gering; daher erübrigte sich ein Zusatz von Paraffin. Vor jedem Versuch mußte festgestellt werden, bei welcher Alkalikonzentration eine maximale Schwefelabspaltung stattfindet. Die zugesetzten Alkalimengen schwankten zwischen 6 und 15 *ccm* 1%iger Natronlauge. Es wurde bei allen Proben eine Einwage von 10 *g* gewählt, nachdem bei dieser Menge die für die Auswertung günstigste Blaufärbung ermittelt worden war. Die erhaltenen Werte sind auf 100 *g* bezogen.

Tabelle IV.
Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in je 100 *g* Milchzubereitungen.

Erzeugnis	Schwefel *mg*	Fett %	Zugesetzte Alkalimenge *ccm*
Schlagsahne	0,07	20	6
Kaffeerahm	0,11	10	6
Camembert-Käse	0,15	50	6
Rosenheimer Süßrahmkäse	0,37	60	15
Tilsiter Bergfreund	0,18	20	15
Butter	0,20	83	6
Siebkäse	0,46	—	10
Rahmquark	0,55	20	10

Die höchsten Werte für leicht abspaltbare flüchtige Schwefelverbindungen zeigen Siebkäse und Rahmquark, während Schlagsahne und Kaffeerahm einen geringeren Gehalt an diesen Stoffen erkennen lassen. Bei beiden Milcherzeugnissen läßt sich ein Ansteigen des Schwefelgehaltes mit Abnahme des Fettgehaltes feststellen, eine Tatsache, die damit zu erklären ist, daß das Fett das Milcheiweiß und damit auch die Schwefelverbindungen vor der Zersetzung schützt, und auch damit, daß der Caseingehalt im fettärmeren Erzeugnis höher ist.

Trockenmilchpulver. Die mit Trockenmilchpulver vorgenommenen Untersuchungen dienten der Feststellung, ob die nach verschiedenen Verfahren hergestellten Erzeugnisse übereinstimmende Werte zeigen und ob bei dem gewählten Herstellungsgang (Temperatur) Veränderungen am Milcheiweiß einsetzen. Um die Verhältnisse bei normaler Vollmilch bezüglich der Trockensubstanz einzuhalten, wurden 1,3 *g* Trockenmilchpulver nach Zugabe von 6 *ccm* 1%iger Natronlauge mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt und 20 *ccm* Destillat übergetrieben. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. V (S. 397) niedergelegt.

Tabelle V.
Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in Trockenmilchpulvern, bezogen auf 100 *ccm* Milchflüssigkeit[1]).

Erzeugnis	Schwefel *mg*
Frischmilch	0,13
Walzenvollmilchpulver	0,13
Walzenmagermilchpulver . . .	0,19
Krause-Vollmilchpulver . . .	0,22
Krause-Magermilchpulver . .	0,27

Wie in Tab. V zum Ausdruck kommt, liegen bei beiden Trocknungsverfahren die Werte für Magermilch höher als bei Vollmilch, was sich mit dem höheren Eiweißgehalt der Magermilch erklären läßt. In der Schwefelbilanz kommen die durch Walzentrocknung hergestellten Milchpulver frischer Milch am nächsten und unterscheiden sich in dieser Beziehung wenig von Frischmilch, eine Tatsache, die für die Beurteilung von Trockenmilchpulvern als Milchersatz nicht ohne Interesse sein dürfte.

Krause-Trockenmilchpulver zeigen gegenüber Frischmilch einen höheren Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen, eine Tatsache, die sich damit erklären läßt, daß bei den nach dem Krause-Verfahren getrockneten Milchmengen eine stärkere Zersetzung der Eiweißstoffe stattfindet.

Kondensierte Milch. Die mit gezuckerter und ungezuckerter Dosenmilch ausgeführten Versuche sollen einmal die Menge der leicht flüchtigen Schwefelverbindungen in Dosenmilch zeigen, zum andern den Einfluß des Vorkochens bei der Herstellung von gezuckerter Milch auf die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Eiweißstoffe erkennen lassen.

Die eingedickte Milch wurde im Verhältnis 1:1 mit Wasser verdünnt; zur Destillation wurden 10 *ccm* dieser Milch verwendet. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. VI niedergelegt.

Tabelle VI.
Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in 100 *ccm* kondensierter Milch.

Milchart	Schwefel *mg*
Rohmilch	0,13
Ungezuckerte Kondensmilch	0,08
Gezuckerte Kondensmilch .	0,20

[1]) Hergestellt durch Auflösen von 1,3 *g* Milchpulver in 100 *ccm* Wasser.

Die Annahme, daß durch das Vorkochen bei der Herstellung der gezuckerten Dosenmilch eine Zersetzung der Eiweißstoffe eintritt, wurde also durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Es zeigte sich, daß die Werte für flüchtige Schwefelverbindungen bei ungezuckerter Milch etwas unter dem Durchschnitt der Zahlen für Frischmilch lagen, was davon herrührte, daß die Dosen zunächst offen erhitzt werden, so daß flüchtige Stoffe (auch Schwefelverbindungen) entweichen können. Erst hierauf erfolgt das Verlöten der Dosen.

Eier. Die Annahme, daß bei der Lagerung von Eiern eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Bausteine, im besonderen aber bei den Schwefelverbindungen der Eiweißstoffe eintreten könnte, war die Veranlassung für die Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen in Eiern.

Da bei Beginn dieser Versuchsreihe die im Kühlhaus Frankfurt a. M. gelagerten Eier verbraucht waren, konnten die Untersuchungen zunächst nicht in dem gewünschten Umfang durchgeführt werden. Später wurden in Verbindung mit dem Städtischen Kühlhaus Untersuchungen größeren Umfanges angestellt mit dem Ziel, durch auf breiter Grundlage angestellte Versuche genügend experimentelles Material zu erhalten, um über die Veränderungen der Schwefelverbindungen bei Lagerung von Eiern sichere Angaben machen zu können.

Die ersten Versuche galten der Feststellung, welche Eimengen zur Erreichung kräftigster Blaufärbungen verwendet werden müssen. In einer Reihe von Versuchen wurde ermittelt, daß 30 *ccm* einer Emulsion von einem Ganzei in 500 *ccm* Wasser nach der Destillation in bekannter Weise eine colorimetrisch sicher auswertbare Blaufärbung liefern. Die Emulsionen wurden durch Schlagen des Ganzeies unter gleichzeitigem allmählichen Zugeben von Wasser erhalten. Durch Aufgießen auf ein Filter aus 5fach gelegtem 24fädigem Mull und Nachwaschen mit Wasser wurden die störenden unlöslichen Zellfäden und Zellfragmente entfernt. Die Bestimmung wurde nach folgender Vorschrift ausgeführt:

Das Ei wird in einer Porzellanschale aufgeschlagen, gewogen und mit einer Gabel in der eben beschriebenen Weise 4 Min. lang fein verteilt. Nach allmählichem Zusatz von Wasser wird die Eilösung quantitativ durch den Mull in einen vorher gewogenen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben gegeben und unter Nachwaschen des Filters mit Wasser auf ein Gesamtgewicht von 500 *g* gebracht. 30 *ccm* dieser Lösung werden nach jeweiligem leichten Durchmischen der Eilösung mit 70 *ccm* Wasser unter Zugabe von 2 Glasperlen in den Rundkolben gegeben. Die Zeit bis zum Beginn des Siedens soll 5 Min. (höchstens 5 Min. und 30 Sek.) betragen. Die eigentliche Destillationszeit beträgt 5 Min. Bei dem hohen Gehalt der Eier an flüchtigen Schwefelverbindungen ist es gerade bei der Destillation von Eiern wichtig, die geforderte Zeit genau einzuhalten. Es werden 20 *ccm*

Destillat aufgefangen in einer Lösung von 1 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin in konz. Salzsäure + 1 *ccm* Reissner-Ansatz (siehe S. 388). Nach 20 Min. wird die stufenphotometrische Messung vorgenommen. Die Ausführung einer Doppelbestimmung ist notwendig.

Die Bestimmungen wurden mit Einlege-Eiern, die mit „Garantol" konserviert waren, mit Kühlhauseiern aus dem Kühlhaus München und mit Kühlhauseiern aus dem Kühlhaus Frankfurt a. M. ausgeführt. Die Versuche mit Frischeiern sollten einen Überblick über den aus frischen Eiern leicht abspaltbaren flüchtigen Schwefel geben. Die Gegenüberstellung von Kühlhaus- und Einlege-Eiern zeigt, ob die nach beiden Verfahren gelagerten Eier Unterschiede in dem Gehalt an abspaltbaren Schwefelverbindungen aufweisen. Im Frankfurter Kühlhaus wurden die dänischen Eier bei 78% relativer Luftfeuchtigkeit und die bulgarischen und ungarischen Eier bei 82% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Lufterneuerung erfolgte 15mal am Tage und die Kühlhaustemperatur betrug konstant 0^0 bis + $0{,}5^0$ C. Die Eier lagerten ab Mitte Mai und wurden laufend auf flüchtige Schwefelverbindungen untersucht. Sie waren alle geruchlich und geschmacklich einwandfrei.

Beispiel zur Berechnung des Gehaltes an flüchtigen Schwefelverbindungen in Eiern.

Gewicht des Eies: 52 *g*.

Einwage: 30 *ccm* einer Lösung von 52 *g* auf 500 *g* Wasser.

Destillat: 20 *ccm*. Da die Eichkurve auf 100 *ccm* bezogen ist, muß durch Division durch 5 auf 20 *ccm* umgerechnet werden.

Extinktionskoeffizient: 0,275 = 0,0275 *mg*% S.

Der Schwefelgehalt wird auf ein Gesamtgewicht von 100 *g* Ei bezogen.

$$mg \text{ Schwefel in } 100\,g \text{ Ei} = \frac{500 \cdot 0{,}0275 \cdot 100}{30 \cdot 5 \cdot 52} = 0{,}1718\,mg \text{ Schwefel.}$$

Um einen Überblick über die in einem Ei vorhandene Menge flüchtiger Schwefelverbindungen zu geben, wurden die Werte auf Schwefel im Gesamt-Ei-Inhalt umgerechnet.

$$\text{Gesamt-Ei-Inhalt} = \text{Eiklar} + \text{Eidotter.}$$

Eine Übersicht über die in den Tab. VIII—X festgelegten Werte zeigt, daß die mit „Garantol" eingelegten Eier einen geringeren Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen aufweisen als die im Kühlhaus gelagerten Eier. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß die Kieselsäure des Konservierungsmittels die Poren der Eischalen verschließt, das Eindringen von Luft verhindert und damit auch eine Zersetzung des Ei-Inhaltes erschwert.

Tabelle VII.

Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in Frischeiern.

Versuch	Art der Eier	Gewicht des Ei-Inhaltes *g*	Schwefel in 100 *g* Ei-Inhalt *mg*	Schwefel im Gesamt-Ei-Inhalt *mg*
1	ganz frisch	45	0,15	0,07
2	„ „	47	0,20	0,09
3	„ „	49	0,14	0,07
4	„ „	50	0,14	0,07
5	„ „	48	0,21	0,10
6	10—20 Tage gelagert	50	0,16	0,08
7	„ „ „	50	0,19	0,09
8	„ „ „	52	0,17	0,09
9	„ „ „	55	0,20	0,11
10	„ „ „	55	0,24	0,13
11	„ „ „	44	0,17	0,08
12	„ „ „	49	0,20	0,09
13	„ „ „	55	0,23	0,13
14	„ „ „	51	0,18	0,09
15	„ „ „	48	0,17	0,08
16	„ „ „	46	0,22	0,10
17	„ „ „	52	0,17	0,09
18	„ „ „	55	0,16	0,08

Mittelwert aus 18 Versuchen = **0,18 *mg* Schwefel** in 100 *g* Ei-Inhalt.

Tabelle VIII.

Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in Kühlhauseiern.

Versuch	Gewicht des Ei-Inhaltes *g*	Schwefel in 100 *g* Ei-Inhalt *mg*	Schwefel im Gesamt-Ei-Inhalt *mg*
1	44,5	0,28	0,12
2	46,0	0,36	0,16
3	42,0	0,33	0,13
4	44,5	0,29	0,13
5	46,0	0,27	0,19
6	43,0	0,27	0,12
7	41,7	0,32	0,13
8	46,0	0,34	0,16
9	44,0	0,43	0,19
10	42,0	0,37	0,16

Mittelwert aus 10 Versuchen = **0,32 *mg* Schwefel** in 100 *g* Ei-Inhalt.

Tabelle IX.

Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in Einlege-Eiern.

Versuch	Gewicht des Ei-Inhaltes *g*	Schwefel in 100 *g* Ei-Inhalt *mg*	Schwefel im Gesamt-Ei-Inhalt *mg*
1	42,0	0,12	0,05
2	43,0	0,12	0,05
3	43,6	0,13	0,06
4	44,0	0,13	0,05
5	42,0	0,12	0,05
6	43,0	0,13	0,06
7	41,5	0,12	0,05
8	42,0	0,13	0,06
9	42,0	0,12	0,05
10	41,5	0,14	0,06

Mittelwert aus 10 Versuchen = **0,13 *mg* Schwefel** in 100 *g* Ei-Inhalt.

Tabelle X.

Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen in Kühlhauseiern.

Herkunft der Eier	Tag der Einlagerung 1938	*mg* Schwefel in 100 *g* Ei-Inhalt					
		Tag der Untersuchung					
		30. 5.	24. 6.	19. 7.	28. 8.	8. 10.	22. 11.
		1938					
Holland . . .	21. 3.	—	—	—	0,35	0,40	0,48
Belgien	4. 4.	—	—	—	0,25	0,31	0,43
Bulgarien . . .	3. 5.	0,21	0,27	0,29	0,38	0,45	—
Dänemark . .	20. 5.	0,14	0,20	0,25	0,34	0,49	—
Ungarn . . .	21. 5.	0,18	0,23	0,25	0,41	0,51	—
Polen	22. 5.	0,39	0,42	0,51	—	—	—

Die experimentellen Ergebnisse der in Verbindung mit dem Städtischen Kühlhaus ausgeführten Untersuchungen bestätigen die Annahme, daß bei Lagerung von Eiern eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Bausteine, im besonderen aber bei den Schwefelverbindungen der Eiweißstoffe eintritt. Frischeier zeigten im Durchschnitt einen Gehalt von 0,15—0,2 *mg* Schwefel in 100 *g* Ei, während nach einer Lagerzeit von 6 Monaten der Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen 0,45—0,5 *mg* betrug. Diese Beobachtung dürfte eine wesentliche Verbesserung der bisherigen Erfahrungen zur Ermittlung der Alterungserscheinungen an Eiern darstellen, da das neue Verfahren

einfach und schnell durchführbar ist und unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit großer Genauigkeit arbeitet.

Zusammenfassung.

Bei den vorliegenden Untersuchungen zur Ermittlung der Veränderungen der Lebensmittel durch chemische, physikalische oder biologische Einflüsse wurde die Bestimmung „flüchtiger Stoffe" herangezogen, indem flüchtige Schwefelverbindungen mittels eines ausgearbeiteten stufenphotometrischen Verfahrens ermittelt wurden.

1. Die leicht flüchtigen Schwefelverbindungen wurden durch verdünnte Alkalilösungen abgespalten, anschließend in eine Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin und Eisenchlorid destilliert und die dadurch gebildete Methylenblaufärbung auf ihre Verwendbarkeit für colorimetrische Bestimmungen geprüft. Durch Festlegung einer Eichkurve unter Berücksichtigung des geeigneten Farbfilters und in Abhängigkeit der Lichtbeeinflussung wurde die stufenphotometrische Auswertung gesichert. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, flüchtige Schwefelverbindungen in organischen Stoffen der verschiedensten Art ohne großen Zeitaufwand in Mengen bis zu 10 γ noch mit Sicherheit zu erfassen.

Mit den vorstehenden experimentellen Ergebnissen wurde eindeutig bewiesen, daß tierische Stoffe und die daraus hergestellten Zubereitungen flüchtige, leicht abspaltbare Schwefelverbindungen enthalten, deren Größenordnung einerseits durch die Art der vorhandenen Eiweißstoffe, andererseits durch die gewählte Destillationsart bestimmt wird.

2. Die mit Fleisch und mit Fischen vorgenommenen Untersuchungen geben einen Überblick über die in den verschiedenen Fleischsorten vorhandenen Mengen flüchtiger Schwefelverbindungen. Rindfleisch zeigt den höchsten Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen, dann folgen Kalbfleisch, Schweinefleisch und Fischfleisch. Das Fleisch wurde nach verschiedenen Arten zubereitet; durch Versuche wurde gezeigt, daß die beim Einlegen des Fleisches in siedendes Wasser einsetzende Koagulation der Eiweißstoffe an der Außenschicht das Innere des Fleisches vor einer weiteren Auslaugung schützt. Das Verhalten von heiß angesetztem Fleisch gibt zu erkennen, daß durch Koagulationserscheinungen an der Oberfläche (Einlegen in heißes Wasser) im Inneren der Stücke eine weitere Auslaugung verhindert wird. Die qualitativ bessere Brühe liefert kalt angesetztes Fleisch, es ist stärker ausgelaugt und weist einen höheren Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen auf als heiß angesetztes Fleisch. Auffallend stark ist bei Pökelfleisch die Auslaugung der löslichen Bestandteile aus dem Fleischinnern beim Einlegen in Lake. Die Pökellake selbst zeigt einen hohen Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen, der sogar denjenigen guter Fleischbrühe (Brühe aus kalt angesetztem Fleisch) übertrifft.

3. Durch das Pasteurisieren von Milch tritt kein wesentlicher Verlust an flüchtigen Schwefelverbindungen auf, was beim Vergleich von pasteurisierter Milch mit Rohmilch deutlich zum Ausdruck kommt. Eine Wertverminderung der Milch durch Verlust an flüchtigen schwefelhaltigen Stoffen wurde also nicht festgestellt.

Bei verschiedenen Milcherzeugnissen, wie bei Siebkäse und Rahmquark, läßt sich ein Ansteigen des Schwefelgehaltes mit Abnahme des Fettgehaltes feststellen, eine Tatsache, die durch den höheren Eiweißgehalt des Siebkäses oder damit zu erklären ist, daß das Fett das Milcheiweiß vor einer Zersetzung schützt. Die Versuchsergebnisse ermöglichen einen Überblick über den Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen der verschiedenen Milchzubereitungen. In der Schwefelbilanz kommen die durch Walzentrocknung hergestellten Erzeugnisse frischer Milch am nächsten, während die nach dem Krause-Verfahren hergestellten Trockenmilchpulver einen höheren Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen zeigen. Die Zersetzung der Eiweißverbindungen ist also bei walzengetrockneten Milchpulvern geringer als bei den nach dem Krause-Verfahren getrockneten Milchpulvern.

Ungezuckerte Dosenmilch weist einen geringeren Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen auf als Frischmilch, während gezuckerte Dosenmilch einen höheren Gehalt an diesen Stoffen zeigt. Diese Verhältnisse lassen sich dadurch erklären, daß beim Kochen ungezuckerter Milch flüchtige Stoffe verloren gehen, beim Vorkochen von gezuckerter Milch, wohl infolge der höheren Temperaturen, jedoch Zersetzungen der Eiweißstoffe stattfinden unter Abspaltung neuer flüchtiger Schwefelverbindungen.

4. Die Annahme, daß bei Lagerung von Eiern eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Bausteine, im besonderen aber bei den Schwefelverbindungen der Eiweißstoffe eintreten könnte, wurde durch die Versuchsergebnisse bestätigt. Umfangreiche Untersuchungen ergaben bei Frischeiern im Durchschnitt einen Gehalt von 0,15—0,2 *mg* Schwefel, während nach einer Lagerzeit von 6 Monaten der Gehalt an flüchtigen Schwefelverbindungen 0,45—0,5 *mg* betrug. Bei Eiern, die in der haushaltsmäßigen Weise mit „Garantol" eingelegt waren, zeigte sich eine geringere Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der Eiweißstoffe als bei Kühlhauseiern. Das dürfte damit zusammenhängen, daß die Kieselsäure des Konservierungsmittels die Poren der Eischalen verschließt und damit eine Zersetzung des Ei-Inhaltes erschwert.

Die Bestimmung von Gesamtalkali und freiem Alkali in Lösungen von Natriumstannat.

Von

F. Reiff und **Susanne Maria Toussaint.**

[Eingegangen am 1. April 1939.]

Bei einer ausführlichen Untersuchung über die Beständigkeit und Löslichkeit von Natriumstannat[1]) ergab sich, daß die bisherigen Methoden der Bestimmung von Gesamtalkali und freiem Alkali in Lösungen von Natriumstannat unzureichend sind. Die Bestimmung dieser beiden Bestandteile ist nicht nur für die Analyse alkalischer Natriumstannatlösungen, wie sie etwa bei der alkalischen Entzinnung von Weißblech und bei der Zinn-Elektrolyse vorkommen, von Bedeutung, sondern auch für die Untersuchung von festem Natriumstannat und von rein wäßrigen Stannatlösungen. Das kommt daher, daß das Natriumstannat gewöhnlich so dargestellt wird, daß es aus seinen wäßrigen Lösungen durch konz. Natronlauge ausgefällt wird. Das auf diese Weise dargestellte Präparat enthält aber stets geringe Mengen an freiem Alkali, die auch durch sorgfältiges Auswaschen mit Alkohol nicht restlos entfernt werden können.

A. Bestimmung des Gesamtalkalis.

Die Bestimmung des Gesamtalkalis in Lösungen von Natriumstannat wird meist so durchgeführt, daß man entsprechend der Reaktionsgleichung

$$Na_2[Sn(OH)_6] + 2\,HCl = Sn(OH)_4 + 2\,H_2O + 2\,NaCl$$

eine geeignete Stannatmenge unter Benutzung von Methylorange als Indikator mit 0,5 n-Salzsäure bis zur ersten bleibenden Rotfärbung titriert. Der Endpunkt der Titration ist nur schwer einwandfrei festzustellen, weil sich im Laufe der Titration Stannihydroxyd ausscheidet, wodurch die anfangs klare Lösung stark getrübt wird. Ferner schlägt die Farbe, wenn man eben bis zum Umschlag nach Rot titriert hat und die rötliche Lösung kurze Zeit stehen läßt, wieder nach Gelb um. Dieser nochmalige Umschlag nach Gelb ist nicht etwa dadurch verursacht, daß die Reaktion zwischen Natriumstannat und Salzsäure langsam verläuft oder daß das ausgeschiedene Stannihydroxyd Natronlauge oder Stannat adsorbiert hat, die es nur sehr langsam wieder abgibt, sondern dadurch, daß sich das zunächst ausfallende Stannihydroxyd allmählich zu höhermolekularen Aggregationsprodukten zusammenlagert. Dieser Vorgang verbraucht aber, wie aus den Arbeiten von G. Jander und Mitarbeitern[2]) hervorgeht, Wasserstoff-Ionen.

---

[1]) F. Reiff und Susanne Maria Toussaint, Ztschrft. f. anorg. Chem. (im Druck) und Dissertation von Susanne Maria Toussaint, Marburg 1939. — [2]) G. Jander, Fr. Busch und Th. Aden, Ztschrft. f. anorg. Chem. **177**, 345 (1928).

Daß dies so ist, konnte auf folgende Weise bewiesen werden: Nachdem eine Stannatlösung eben bis zum Umschlag nach Rot titriert war, wurde sie von dem ausgeschiedenen Zinnhydroxyd abfiltriert. Das inzwischen wieder nach Gelb umgeschlagene Filtrat wurde durch einen halben Tropfen Salzsäure wieder rot gefärbt. Dagegen verbrauchte das Zinnhydroxyd — in Wasser aufgeschlämmt — noch mehrere Tropfen bis zum bleibenden Farbumschlag.

Bei der oben beschriebenen Titration beginnt die Ausscheidung des Zinnhydroxyds erst dann, wenn etwa die Hälfte der insgesamt erforderlichen Säuremenge zugesetzt ist. Da Natriumstannat das Salz einer zweibasischen Säure ist, schien es — etwa in Analogie zu der bekannten Titration von Sodalösung gegen Phenolphthalein — möglich, nur bis zur Bildung eines sauren Salzes $NaH[Sn(OH)_6]$ zu titrieren. Eine solche Titration ist aber weder mit Indikatoren noch konduktometrisch durchführbar. Denn aus den Arbeiten von G. Jander[1]) folgt, daß das Stannat-Ion nur in einem p_H-Bereich oberhalb 11,6 beständig ist. Infolgedessen ist also das Stannat-Ion in dem Bereich, in dem sich ein saures Salz bilden soll, gar nicht mehr beständig. Daß die Titration des Natriumstannats mit Säure nicht über die Stufe eines sauren Salzes führt, konnte auch durch potentiometrische Titration einer Stannatlösung bewiesen werden: Die Titrationskurve ergab keine Anzeichen für einen Sprung, aus dem man auf die Existenz eines sauren Salzes schließen könnte.

Aus zahlreichen Titrationen ergibt sich, daß man stets richtige Werte für das Gesamtalkali erhält, wenn man bis zur ersten, nur für kurze Zeit bleibenden Rötung titriert. Diese Methode ist zwar nicht exakt, aber sie liefert bei einiger Übung sehr gute Werte. Wichtig ist, daß man nicht bis zum bleibenden Umschlag nach Rot titriert. In diesem Fall findet man stets zu hohe Werte für das Gesamtalkali.

B. Bestimmung des freien Alkalis.

Die Bestimmung des freien Alkalis wird meist so durchgeführt, daß die zu untersuchende wäßrige oder alkalische Natriumstannatlösung im Meßkolben mit Bariumchloridlösung versetzt wird, wodurch das Stannat und etwa vorhandenes Carbonat als unlösliche Bariumsalze ausfallen. Nachdem mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt worden ist, wird das freie Alkali in einem aliquoten filtrierten Teil mit 0,5 n-Salzsäure gegen Methylorange titriert. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß die voluminöse Ausfällung von Bariumstannat stets reichliche Mengen freier Natronlauge adsorbiert, die sich damit der Titration entziehen. Die genannte Methode liefert daher immer zu niedrige Werte. Geringe Mengen an freiem Alkali, wie sie die mit Natronlauge ausgefällten Stannatpräparate stets enthalten, können so gar nicht erfaßt werden.

[1]) G. Jander, Fr. Busch und Th. Aden, Ztschrft. f. anorg. Chem. **177, 345 (1928).**

Für eine genaue Bestimmung des freien Alkalis muß es erstrebenswert sein, daß man das freie Alkali direkt in der Stannatlösung titrieren kann. Das ist aber nur dann möglich, wenn es gelingt, das Stannat in eine wasserlösliche und neutral reagierende Komplexverbindung umzuwandeln, die gegen freies Alkali und die zur Titration verwendete Säure unempfindlich ist. Der Komplexbildner selbst muß sich mit neutraler Reaktion in Wasser lösen und darf keine Eigenfarbe besitzen, die die Erkennung des Umschlagpunktes bei der Titration erschwert. Als besonders geeignet erwies sich das Brenzcatechin, das mit Stannat den zuerst von R. Weinland und M. Maier[1]) aufgefundenen Tribrenzcatechinatokomplex

$$[Sn(C_6H_4O_2)_3]Na_2$$

bildet. Diese Komplexverbindung reagiert in wäßriger Lösung neutral. In der Kälte ist sie gegen Säure ganz unempfindlich; sie zerfällt erst beim Kochen in saurer Lösung. In alkalischer Lösung ist sie sogar kochbeständig. Die zu titrierende Lösung wird zwar durch den Brenzcatechinzusatz schwach braunrot gefärbt; diese Färbung ist aber nicht so stark, daß die Erkennung des Umschlagpunktes gestört wird. Als Indikator eignet sich besonders Bromthymolblau.

Eine ganz analoge Komplexverbindung wie Brenzcatechin bildet, wie auch bereits von R. Weinland und M. Maier[2]) gefunden worden ist, das Pyrogallol. Für die Bestimmung des freien Alkalis kommt aber der Pyrogallolkomplex nicht in Betracht, weil alkalische Pyrogallol-Lösungen gegen den Luftsauerstoff sehr empfindlich sind und sich unter der Einwirkung des Sauerstoffs so tief färben, daß der Umschlagspunkt des Indikators nicht mehr einwandfrei erkennbar ist.

Um das Stannat in den Brenzcatechinkomplex überzuführen, sind für 1 Mol Stannat 3 Mole Brenzcatechin erforderlich. Wie durch besondere Versuche festgestellt worden ist, genügt die theoretisch erforderliche Brenzcatechinmenge. Die Genauigkeit der Bestimmung wird aber auch durch einen großen Überschuß an Brenzcatechin nicht beeinträchtigt. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, eine 10%ige wäßrige Lösung von Brenzcatechin (Kahlbaum) zu verwenden. Falls die Lösung nicht ganz neutral reagiert, muß man sie durch Zusatz von Säure genau neutralisieren.

Wäßrige Natriumstannatlösungen reagieren, da das Stannat stets Natriumhydroxyd enthält und das Stannat-Ion in wäßriger Lösung zu einem geringen Teil nach der Formel

$$[Sn(OH)_6]'' + 2\,H_2O = Sn(OH)_4 + 2\,H_2O + 2\,OH'$$

hydrolytisch gespalten ist, immer alkalisch. Durch Brenzcatechin wird diese Reaktion des Stannat-Ions vollständig zurückgedrängt. Eine Stannatlösung, die kein freies Alkali enthält, reagiert daher nach Brenzcatechinzusatz völlig neutral.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **150**, 218 (1926). — [2]) a. a. O.

1. Bestimmung der freien Natronlauge in Stannatlösungen.

Die zu titrierende Lösung wird mit 3—4 *ccm* einer alkoholischen 0,04%igen Lösung von Bromthymolblau und der erforderlichen Menge einer 10%igen Brenzcatechinlösung versetzt und auf etwa 80—90 *ccm* verdünnt. Die je nach dem Gehalt an freier Natronlauge dunkelblau bis grün gefärbte Lösung wird dann mit 0,5 n-Salzsäure titriert, bis die Lösung einen leuchtend goldgelben Ton annimmt. Nach dem Austitrieren muß man einige Zeit warten, da sich bei zu schnellem Titrieren die Lösung nochmals verfärbt. Meist führen dann zwei Tropfen 0,5 n-Salzsäure den endgültigen Umschlag herbei. Die Titration geht schnell, der Farbumschlag ist gut zu sehen und kündigt sich durch den Farbübergang Blau—Grün—mißfarbenes Braungelb—Goldgelb rechtzeitig an. Die kurz vor dem Endpunkt auftretende Mißfärbung läßt die Lösung beinahe trüb erscheinen. Wenn der goldgelbe Farbton erreicht und die Titration beendet ist, ist auch die Lösung wieder ganz klar.

Die Genauigkeit der Methode geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor (Tabelle I):

Tabelle I.

Bestimmung der freien Natronlauge in Stannatlösungen.

10%ige Brenzcatechinlösung	Freie Natronlauge		Differenz
	gefunden	berechnet	
ccm	*g/l*	*g/l*	%
15	0,2155	0,2153	+ 0,1
30	0,2155	0,2153	+ 0,1
15	0,3147	0,3147	± 0
23	0,2025	0,2030	— 0,3

2. Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes in festem Stannat.

Wie genau sich mit dieser Methode auch geringe Mengen an freiem Alkali neben viel Stannat bestimmen lassen, zeigt das folgende Beispiel, das die Bestimmung des freien Alkalis in festem Natriumstannat betrifft. Untersucht wurde ein nach H. Zocher[1]) dargestelltes Präparat, in dem nach der bisher üblichen Methode durch Fällung mit Bariumchloridlösung kein freies Alkali mehr nachgewiesen werden konnte. In der wäßrigen Lösung dieses Präparates wurde durch die eingangs erwähnte Titration mit 0,5 n-Salzsäure das Gesamtalkali bestimmt. Ferner wurde aus dem analytisch festgestellten Zinngehalt das an Zinn gebundene Alkali berechnet. Dabei ergaben sich folgende Werte (Tabelle II, S. 408):

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **112**, 1 (1920).

Tabelle II.

Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes in festem Stannat.

Gesamt-Natriumhydroxyd	Natriumhydroxyd, an Zinn gebunden	Freies Natriumhydroxyd	
		errechnet	titriert
g	*g*	*g*	*g*
0,5106	0,5040	0,0066	0,0067
0,3990	0,3936	0,0054	0,0055

Die aus dem Zinngehalt errechnete Menge Natriumhydroxyd ist in beiden Fällen kleiner als die gefundene Menge Gesamtalkali. Die Differenz kann nur darauf zurückzuführen sein, daß das benutzte Präparat freies Natriumhydroxyd enthielt. Die Titration mit Brenzcatechinzusatz ergab, in vorzüglicher Übereinstimmung mit den errechneten Differenzen, 0,0067 und 0,0055 *g* freies Natriumhydroxyd.

3. Bestimmung von Natronlauge und Natriumcarbonat in Natriumstannatlösungen.

Da festes Natriumstannat — wie erwähnt — stets noch geringe Mengen an freiem Natriumhydroxyd enthält, nimmt es beim Stehen an der Luft leicht geringe Mengen Kohlensäure auf. Das Carbonat-Ion wird durch Brenzcatechin nicht in ein komplexes Ion übergeführt. Infolgedessen kann man in einer Natriumstannatlösung nach Zusatz von Brenzcatechin nicht nur den Gehalt an freier Natronlauge, sondern auch den an Natriumcarbonat bestimmen. Nur ist es in diesem Fall notwendig, die zu analysierende Lösung zu erhitzen, damit die bei der Titration frei werdende Kohlensäure entweicht. Die Bestimmung von Natriumcarbonat bzw. von Natronlauge und Natriumcarbonat wird in folgender Weise ausgeführt: Die zu titrierende Lösung wird mit Brenzcatechinlösung und Bromthymolblau versetzt und zunächst in der Kälte mit 0,5 n-Salzsäure bis zu einem grüngelben Farbton titriert. Dann erhitzt man die Lösung und läßt sie etwa 1 Min. gelinde sieden, wobei die Kohlensäure entweicht und der Farbton wieder nach Grünblau umschlägt. Darauf läßt man zu der noch heißen Lösung unter Schütteln 0,5 n-Salzsäure bis zum Farbumschlag nach Gelb zulaufen und setzt dann noch einen Überschuß von 2—3 *ccm* 0,5 n-Säure hinzu. Der Überschuß an Säure darf nicht größer sein, weil die Komplexverbindung in der Hitze durch die Säure zerstört wird. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung läßt man nun so viel 0,5 n-Natronlauge zulaufen, daß die Lösung wieder blau wird. Nach kurzem Stehen titriert man dann mit 0,5 n-Salzsäure zurück. Die Titration ist beendet, wenn der einfallende Tropfen keine helle Spur mehr in der Lösung hervorruft. Es empfiehlt sich, am Ende der Titration langsam zu titrieren; für die Zugabe der letzten

3—4 Tropfen sind etwa 2 Min. erforderlich. Die austitrierte Lösung hat einen charakteristischen rotgoldenen Farbton, der leicht zu erkennen ist. Aus der Aufstellung in Tabelle III ist ersichtlich, wie genau sich die Bestimmung ausführen läßt. Die Werte für Carbonat und Natronlauge sind als Gramm NaOH berechnet.

Tabelle III.
Bestimmung von Natriumcarbonat und freier Natronlauge in Lösungen von Natriumstannat.

$Na_2CO_3 + NaOH$ gefunden g	$Na_2CO_3 + NaOH$ berechnet g	Fehler %
0,3802	0,3799	+ 0,08
0,5792	0,5790	+ 0,04
0,5784	0,5790	— 0,10
0,5786	0,5790	— 0,07

C. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode.

Die Genauigkeit dieser Methode bietet die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe auch den Zinngehalt einer Stannatlösung zu ermitteln. Diese Bestimmung ist schneller und bequemer auszuführen als die jodometrische Zinnbestimmung und ist ebenso genau. Man bestimmt das Gesamtalkali durch Titration mit 0,5 n-Salzsäure und das freie Alkali nach der Brenzcatechinmethode. Die Differenz von Gesamtalkali und freiem Alkali ist das an Zinn gebundene Alkali, aus dem sich der Zinngehalt ohne weiteres errechnen läßt. Tabelle IV zeigt, wie gut die Übereinstimmung der beiden Methoden der Zinnbestimmung ist.

Tabelle IV.
Bestimmung von Zink in Natriumstannatlösungen.

	g/l	g/l	g/l
Gesamtalkali	140,9	125,3	117,9
Freies Alkali	1,6	1,2	1,9
Alkali, an Zinn gebunden	139,3	124,1	116,0
Zinn (errechnet)	206,6	184,1	172,1
Zinn (jodometrisch bestimmt) . .	206,8	184,5	171,5

Bei Benutzung der Brenzcatechinmethode läßt sich nun auch bequem eine einwandfreie Gesamtanalyse von Natriumstannat durchführen, für die das folgende Beispiel angeführt wird:

Gesamtanalyse eines bei 108° getrockneten Natriumstannat-Präparates.

99,07% $Na_2[Sn(OH)_6]$
0,20% NaOH
0,26% Na_2CO_3
0,48% SnO_2
100,01%

Marburg/L., Chemisches Institut der Universität.

Die Kupferbestimmung nach Schachkeldjan mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach Dr. B. Lange.

Von
Willi Maier.
Aus dem Institut für Pflanzenkrankheiten der Versuchs- und Forschungsanstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau Geisenheim a. Rh.
(Vorstand: Prof. Dr. F. Stellwaag.)

[Eingegangen am 1. April 1939.]

Für Untersuchungen über den Kupfergehalt und die fungizide Wirkung von Tropfwasser, das bei Regen in Bäumen aufgefangen wurde, die zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten mit Kupferkalkbrühe gespritzt worden waren, suchte ich[1]) nach einer Methode, die es gestattet, möglichst rasch und einfach geringe Kupfermengen zu bestimmen. Die von A. Schachkeldjan[2]) angegebene colorimetrische Methode schien mir hierfür geeignet. Diese beruht darauf, daß eine ammoniakhaltige Kupferlösung nach Zusatz von Natriumsalicylat mit essigsaurer Benzidinlösung und Kaliumcyanid eine himbeerrote Färbung gibt. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich, daß die Methode in der vorgeschriebenen Form mit Fehlermöglichkeiten behaftet ist, auf die bisher nicht hingewiesen worden ist, bei deren Nichtbeachtung vor allem bei Reihenbestimmungen jedoch größere Ungenauigkeiten der Messung auftreten. Es war deshalb notwendig, die Art dieser Fehlerquellen festzustellen und die Möglichkeit ihrer Ausschaltung zu prüfen. Hieran anschließend wurde eine für die Verwendung des lichtelektrischen Colorimeters gültige Arbeitsvorschrift festgelegt. Über diese Untersuchungen soll nachfolgend berichtet werden.

I. Die Arbeitsvorschrift nach Schachkeldjan.

Es werden folgende Reagenzien benötigt:

1. 3%ige Natriumsalicylatlösung,
2. 25%iges Ammoniak,
3. Eine Lösung von 0,1 *g* farblosem Benzidin in 100 *ccm* 20%iger Essigsäure,
4. 1%ige Kaliumcyanidlösung.

Nach Schachkeldjan werden zu 50 *ccm* der zu untersuchenden kupferhaltigen Lösung je 10 *ccm* der Lösungen 1 und 2, 2 *ccm* von 3 und 1—1,5 *ccm* von 4 gegeben; darauf wird auf 100 *ccm* verdünnt. Die Färbung tritt sofort bei der Kaliumcyanidzugabe auf und wird im Colorimeter mit der auf dieselbe Weise erzielten Färbung von 50 *ccm* einer Standardlösung verglichen, die in 1 *ccm* 0,003 *mg* Kupfer enthält. Die Kupferkonzentration, bei der hiernach noch eine Färbung im Colorimeter festzustellen ist, beträgt 1:5000000.

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenkrankheiten u. Pflanzenschutz **49**, Heft 3 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 139 (1930).

II. Das lichtelektrische Colorimeter.

Bei dem lichtelektrischen Colorimeter nach Dr. B. Lange[1]) fällt das Licht einer Glühlampe auf zwei einander gegenüberliegende Selenhalbleiter-Photozellen, die sich in Brückenschaltung befinden. Bei gleicher Beleuchtungsstärke beider Photozellen fließt durch das eingebaute Galvanometer kein Strom. Wird in eine der beiden vor den Zellen sitzenden Küvetten statt Wasser eine gefärbte Lösung gebracht, so zeigt das Galvanometer einen Ausschlag an, da die zugehörige Zelle einen schwächeren Strom bildet als die andere Zelle. Die Skala des Galvanometers ist in Absorptions- und Extinktionswerten geeicht. Bei normaler Einstellung zeigt das Galvanometer bei voller Verdunkelung der rechten Photozelle, also bei 100%iger Absorption, den Skalenwert 100 an *[Ausschlagsmethode I*[2]*)]*.

Die Empfindlichkeit kann dadurch gesteigert werden, daß mit Hilfe einer Irisblende und von Widerständen für eine geringere Absorption der Auschlag 100 eingestellt wird (*Ausschlagsmethode II*). Auf diese Weise wird die Empfindlichkeit z. B. um das Zehnfache erhöht, wenn für eine 10%ige Absorption der Zeigerausschlag 100 beträgt.

Bei meinen Serienbestimmungen hat sich für geringe Kupferkonzentrationen die *vereinfachte Ausschlagsmethode II* bewährt, bei der nach Entfernung der Meßküvette der Zeiger des Galvanometers mittels der Widerstände je nach der gewünschten Empfindlichkeit auf einen Wert zwischen 50 und 100 eingestellt wird. Hierbei kann man sich vor und nach jeder Messung ohne weiteres von der richtigen Einstellung des Instrumentes überzeugen. Dadurch wird ein rasches und genaues Arbeiten ermöglicht.

Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung wird durch Verwendung von komplementär gefärbten Filtern erreicht, während geringere Empfindlichkeit bei gefärbten Lösungen mit Filtern gleicher Färbung erzielt werden kann. Durch Verwendung von Küvetten mit verschieden großer Schichtdicke kann der Meßbereich ebenfalls variiert werden. Bei direktem Anschluß der Lichtquelle an das 220 Volt-Netz beeinflußten Stromschwankungen die Genauigkeit der Messungen. Nach Reduktion der Spannung auf 100 Volt durch Vorschaltung eines Eisen-Wasserstoff-Widerstandes (Osram) war diese Störung beseitigt.

III. Der Einfluß der Zeit zwischen der Kaliumcyanidzugabe und der Messung auf die Extinktion.

Schon bei den ersten Messungen war zu erkennen, *daß die nach der Kaliumcyanidzugabe auftretende Farbe eine rasche Veränderung erfährt.*

[1]) Chem. Fabrik **5**, 457 (1932); vgl. auch diese Ztschrft. **99**, 422 (1934). — [2]) Bezeichnung nach der dem Instrument beigegebenen Gebrauchsanweisung.

Für die gleiche Lösung wurde bei kurz aufeinanderfolgenden Ablesungen am Galvanometer der Zeigerausschlag zunehmend geringer. Mit der Abnahme der Farbintensität ist eine Änderung des Farbtones verbunden, wobei die himbeerrote Farbe in Rostrot übergeht. Bei genauerer Untersuchung zeigte es sich, daß schon nach 1 Min. eine Abnahme der Extinktion festzustellen ist. So fiel z. B. bei 0,05 *mg* Cu der Extinktionswert innerhalb 1 Min. von 0,110 auf 0,106, bei 0,1 *mg* Cu von 0,285 auf 0,272, bei 0,15 *mg* Cu von 0,580 auf 0,550 und bei 0,2 *mg* Cu von 0,94 auf 0,86.

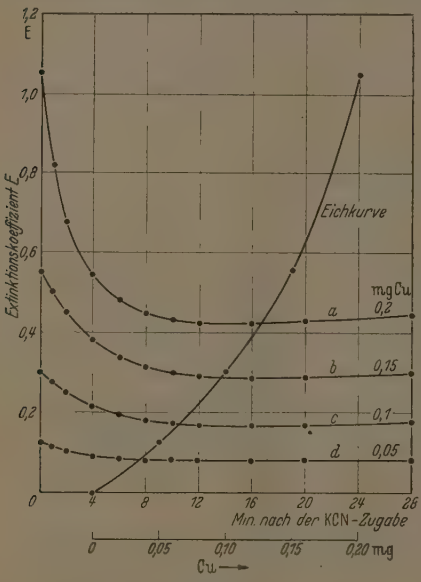


Abb. 61.

Änderung der Farbintensität der gefärbten Lösungen.

Die Kurven a—d zeigen die Extinktion zu verschiedenen Zeiten nach der Kaliumcyanidzugabe. Aus der Eichkurve und der oberen Abszisse kann für jeden Extinktionswert der zugehörige Kupfergehalt entnommen werden.

Um festzustellen, ob die Änderung der Farbintensität nach einiger Zeit zum Stillstand kommt und die Extinktion einen konstanten Wert annimmt, wurde die Veränderung der Lichtdurchlässigkeit innerhalb einer längeren Zeitdauer untersucht. Die Änderung der Extinktionswerte für die Zeit von 0—28 Min. nach der Kaliumcyanid-Zugabe ist in Abb. 61 für die Kupfermengen 0,05, 0,1, 0,15 und 0,2 *mg* dargestellt. Die Extinktion sinkt schon in der ersten Minute nach Eintritt der Färbung sehr rasch. Nach 16 Min. erreichen bei allen untersuchten Kupferkonzentrationen die Extinktionswerte ein Minimum; dann steigen sie langsam wieder an. Aus den bei der ersten Messung erhaltenen Extinktionen wurde die in Abb. 61 eingetragene Eichkurve gewonnen. Sie gestattet es, die jedem Extinktionswert entsprechende Kupfermenge abzulesen. Danach werden statt 0,2 *mg* Kupfer nach 1 Min. 0,182 *mg* (= 9% weniger), nach 2 Min. 0,166 *mg* (= 17% weniger) und nach 16 Min. 0,127 *mg* (= 36,5% weniger) gemessen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den übrigen Ausgangsmengen an Kupfer.

Den weiteren Verlauf der Veränderung der Extinktionswerte bis 5 Stdn. nach der Kaliumcyanid-Zugabe zeigt Abb. 62 (S. 413). Der soeben erwähnte, nach 16 Min. beginnende Anstieg der Kurven erreicht nach

2—3 Stdn. einen Höhepunkt. Von da ab erfolgt eine neue allmähliche Abnahme der Extinktionswerte, die später unter das nach 16 Min. erreichte Minimum herabsinken. So wurde nach 18 Stdn. für 0,1 *mg* Cu eine Extinktion von 0,155 (= 0,59 *mg* Cu), für 0,15 *mg* Cu eine Extinktion von 0,22 (= 0,79 *mg* Cu) gemessen.

Wird diese rasche Abnahme der Farbintensität nicht berücksichtigt, so sind Fehler bei der Extinktionsbestimmung die Folge. Das wird z. B. der Fall sein bei allen colorimetrischen Vergleichsmethoden, wenn die Kaliumcyanidzugabe bei Vergleichs- und Analysenlösung nicht genau gleichzeitig erfolgt. Besonders groß ist die Gefahr fehlerhafter Bestimmungen bei allen subjektiven Messungen mit den Duboscq-Colorimetern oder Stufenphotometern, da bei ihnen die Messung geraume Zeit in Anspruch nimmt, die durch die Notwendigkeit mehrerer Ablesungen noch verlängert wird, wobei die Farbintensität ständig abnimmt. Im Gegensatz hierzu ist bei dem lichtelektrischen Colorimeter nach Dr. B. Lange die Extinktion sofort nach dem Einsetzen der Küvette ablesbar.

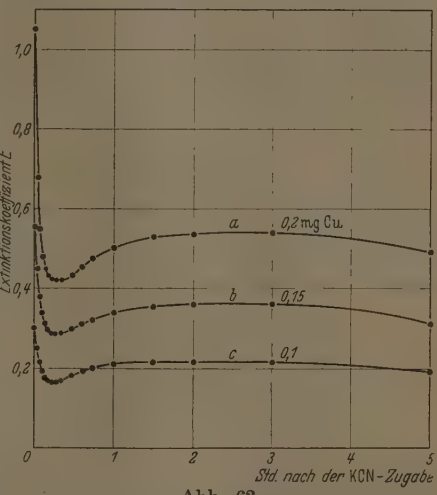


Abb. 62.

Änderung der Farbintensität bis 5 Stunden nach der Kaliumcyanidzugabe (Kurven a—c).

Die fortwährende Veränderung der Farbe und damit der Extinktionswerte gestattet es nicht, ohne Beeinflussung der Genauigkeit der Kupferbestimmung die Messungen zu einer beliebigen Zeit nach der Kaliumcyanid-Zugabe auszuführen. Es ist jedoch auch nicht möglich, eine ganz bestimmte Zeit bis zur Extinktionsbestimmung zu warten. Die annähernde Konstanz der Extinktion zwischen der 2. und 3. Stde. hätte noch am ehesten die Ausführung der Messung zu dieser Zeit erlaubt. Jedoch mußte damit gerechnet werden, daß die Alterung der Lösungen von unkontrollierbaren Bedingungen und außerdem stark von der Temperatur abhängig ist. Tatsächlich wurde in vergleichenden Versuchen beobachtet, daß der Anstieg nach 16 Min. nicht immer gleich stark ist. Es kommt hinzu, daß bei der Messung zu dieser Zeit eine erhebliche Verringerung der Empfindlichkeit der Methode hätte mit in Kauf genommen werden müssen. Aus diesen Gründen muß die

Extinktionsbestimmung sofort nach der Kaliumcyanid-Zugabe vorgenommen werden.

Die rasche Alterung der Färbung erlaubt es nicht, eine ganze Reihe von Analysenansätzen bis zum Eintritt der Farbreaktion einschließlich fertigzustellen und dann zu messen. Da es bei Reihenbestimmungen zweckmäßig ist, die einzelnen Reagenzien hintereinander den Ansätzen der ganzen Serie zuzuführen, galt es festzustellen, ob ein Einfluß auf die Extinktion der Färbung auch dann zu beobachten ist, wenn nach Zugabe der Benzidinlösung längere Zeit bis zur Kaliumcyanid-Zugabe vergeht.

Tabelle I zeigt das Ergebnis eines Versuches, bei dem die Extinktionswerte für 0,1 *mg* Kupfer bestimmt wurden, wenn 0, 5, 15, 30, 60 und 180 Min. nach der Benzidinzugabe die Färbung hervorgerufen wurde. *Eine Beeinflussung der Extinktionswerte findet nicht statt, wenn die Kaliumcyanidlösung nicht sofort nach der Benzidinlösung zugegeben wird.* Auch

Tabelle I.

Einfluß der Zeit zwischen Benzidin- und Kaliumcyanid-Zugabe auf die Extinktion von 0,1 *mg* Kupfer.

Zeit zwischen Benzidin- und Kaliumcyanid-Zugabe in Minuten	Extinktion (Mittel aus 2 Messungen)	*mg* Cu berechnet nach dem Mittel aus allen Bestimmungen
0	0,3005	0,100
5	0,302	0,1004
15	0,300	0,0998
30	0,302	0,1004
60	0,3005	0,100
180	0,299	0,0995

bei 24stündigem Stehen nach der Benzidinzugabe war für 0,1, 0,2 und 0,4 *mg* Kupfer keine größere Abweichung der Extinktion von den bei sofortiger Kaliumcyanidzugabe erhaltenen Werten zu beobachten.

Diese Feststellung ermöglicht es, bei Serienbestimmungen eine größere Anzahl von Ansätzen bis zum Benzidinzusatz einschließlich fertigzustellen. Das bedeutet eine große Zeitersparnis und Vereinfachung des Arbeitsganges. Jeder Analysenansatz erhält dann für sich die Kaliumcyanidlösung und wird nach raschem Umschütteln sofort im Colorimeter gemessen.

IV. Der Einfluß des Alters der Natriumsalicylatlösung.

Auf eine weitere Fehlermöglichkeit soll im folgenden aufmerksam gemacht werden. Bei der Bestimmung von Eichkurven konnte ich die Feststellung machen, daß an aufeinanderfolgenden Tagen bei Verwendung der gleichen Reagenzienlösungen die Extinktionswerte für gleiche Kupfer-

mengen verschieden waren. Es zeigte sich, daß die Ursache in der Natriumsalicylatlösung zu suchen ist. *Frisch hergestellte Natriumsalicylatlösung gab tiefere Rotfärbung als eine einige Tage alte Lösung.* Die Abb. 63 gibt zwei Eichkurven wieder, die unter sonst gleichen Bedingungen mit zwei verschieden alten Salicylatlösungen gewonnen wurden. Der Verlauf der Kurven läßt erkennen, daß bei Verwendung der 2 Stdn. alten Lösung die Extinktionswerte für gleiche Kupfermengen größer sind, die Empfindlichkeit demnach höher ist als bei der 9 Tage alten Salicylatlösung.

Es ist unter diesen Umständen nicht möglich, aus einer einmal gewonnenen Eichkurve den Kupfergehalt für Extinktionswerte, die an verschiedenen Tagen unter Verwendung der gleichen Salicylatlösung erhalten wurden, abzulesen. In diesem Fall muß zu jeder Serie von Kupferbestimmungen eine neue Eichkurve aufgestellt werden, wenn man es nicht vorzieht, für jeden Tag, an dem Kupferbestimmungen gemacht werden, eine neue Salicylatlösung herzustellen. Denn es zeigte sich, daß die an verschiedenen Tagen mit frischer Natriumsalicylatlösung unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Extinktionswerte gleich sind. Kommt es auf die Bestimmung geringer Kupfermengen an, so liegt es außerdem im Interesse einer hohen Empfindlichkeit der Methode, möglichst frische Natriumsalicylatlösung zu verwenden.

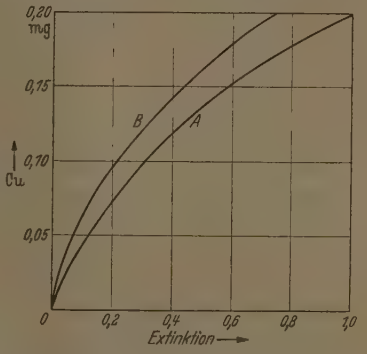


Abb. 63.

Einfluß des Alters der Natriumsalicylatlösung auf die Extinktion. A = Eichkurve bei Verwendung frisch hergestellter Natriumsalicylatlösung. B = Eichkurve bei Verwendung 9 Tage alter Lösung.

Es ist jedoch zu bemerken, *daß diese Beeinflussung der Farbintensität durch das Alter der Natriumsalicylatlösung nicht immer zu beobachten war.* In vielen Fällen wurden mit in gleicher Weise hergestellter und aufbewahrter Natriumsalicylatlösung auch bei mehrere Wochen auseinanderliegenden Messungen unter gleichen Bedingungen dieselben Extinktionswerte erhalten. Ein Beispiel hierfür ist in Tabelle II (S. 416) dargestellt. Ein Einfluß des Alters der Natriumsalicylatlösungen ist hier nicht festzustellen. Die einmal aufgestellte Eichkurve behält in diesem Fall für alle unter gleichen Voraussetzungen vorgenommenen Kupferbestimmungen Gültigkeit.

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten verschiedener Natriumsalicylatlösungen konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Vermutlich handelt es sich um ungleiche Beschaffenheit der verwendeten Natriumsalicylatpräparate.

Tabelle II.

Kupferbestimmung mit 3 Natriumsalicylatlösungen zu verschiedenen Zeiten nach ihrer Herstellung. Extinktionswerte für 0,2 *mg* Cu.

	Extinktionswerte bei der Messung		
	mit frisch hergestellter Lösung	mit 10 Tage alter Lösung	mit 20 Tage alter Lösung
Lösung 1	0,294	0,295	0,293
	0,294	0,295	0,296
Lösung 2	0,295	0,295	0,295
	0,294	0,295	0,292
Lösung 3	0,295	0,295	0,294
	0,293	0,295	0,294

V. Der Einfluß der Kaliumcyanidmenge auf die Extinktion.

Nach der Vorschrift von Schachkeldjan gibt man 1—1,5 *ccm* 1%ige Kaliumcyanidlösung zum Analysenansatz zu. Wie Tabelle III zeigt, ist jedoch *die Kaliumcyanidmenge nicht ohne Einfluß auf die Farbintensität.* Sowohl eine geringere Menge als auch ein Überschuß von Kaliumcyanid ergibt bei gleichem Kupfergehalt und Gesamtvolumen der gefärbten Lösung andere Extinktionswerte, als man sie mit 1,5 *ccm* Kaliumcyanidlösung erhält.

Tabelle III.

Abhängigkeit der Extinktion von der zugegebenen Kaliumcyanidmenge (1%ige Lösung). Die Messungen für 10 *mg* Cu wurden bei einer anderen Einstellung des Colorimeters gemacht (s. Abschnitt VIII, S. 420).

mg Cu im Ansatz	Extinktion bei einer Kaliumcyanidzugabe von			
	0,5 *ccm*	1,5 *ccm*	3,0 *ccm*	5,0 *ccm*
0,05	0,154	0,152	0,151	—
0,1	0,375	0,361	0,350	—
0,2	1,68	1,40	1,20	—
10,0	0,61	0,70	0.60	0,43

Bei geringeren Kupfermengen wird mit 0,5 *ccm* 1%iger Kaliumcyanidlösung eine tiefere, mit 3 *ccm* eine schwächere Färbung erzielt. Bei höherem Kupfergehalt der Analysenlösung dagegen sind 0,5 *ccm* Kaliumcyanidlösung nicht ausreichend, wie der Versuch mit 10 *mg* Kupfer zeigt. Der höchste Extinktionswert wird in diesem Fall mit 1,5 *ccm* 1%iger Kaliumcyanidlösung erzielt, während mit 3 und 5 *ccm* die Farbintensität wieder geringer wird.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß zur Vermeidung von Fehlern *die Kaliumcyanidmenge bei allen zu vergleichenden Messungen*

genau gleich sein muß. Bei Verwendung einer 1%igen Lösung ist es am zweckmäßigsten, 1,5 *ccm* zuzugeben. Hierbei muß zwar bei kleinen Kupfermengen eine Verringerung der Empfindlichkeit mit in Kauf genommen werden, jedoch reicht diese Menge auch bei einer Eingabe von 10 *mg* Kupfer aus, so daß für alle Kupfermengen bis zu 10 *mg* nach der gleichen Vorschrift gearbeitet werden kann.

Aus praktischen Gründen hat es sich jedoch als vorteilhafter erwiesen, statt 1,5 *ccm* einer 1%igen Kaliumcyanidlösung 2 *ccm* 0,75%ige Lösung zu verwenden, da dann die im Laboratorium gebräuchlichen Auslaufpipetten verwendet werden können. Dadurch wird das Pipettieren genauer und rascher und die Zeit bis zur Messung abgekürzt, was aus den in Abschnitt III geschilderten Gründen notwendig ist. Ein Einfluß auf die Extinktion findet durch die Verwendung der 0,75%igen Lösung bei gleichem Kupfergehalt und gleichem Gesamtvolumen des Ansatzes nicht statt.

VI. Der Arbeitsgang.

In Abweichung von der Arbeitsvorschrift nach Schachkeldjan (vgl. Abschnitt I) muß darauf verzichtet werden, nach der Kaliumcyanidzugabe auf ein bestimmtes Volumen aufzufüllen, um die Zeit zwischen dem Eintritt der Farbreaktion und der Messung möglichst abzukürzen. Dadurch wird der durch die rasche Abnahme der Extinktion entstehende Fehler (s. Abschnitt III) verringert. Es ist also notwendig, die Menge der kupferhaltigen Analysenlösung so zu wählen, *daß nach der Zugabe der Kaliumcyanidlösung das gewünschte Gesamtvolumen erreicht ist.* Steht zu wenig Analysenlösung zur Verfügung oder ist der Kupfergehalt der zuzugebenden Lösungsmenge für den gewählten Meßbereich (vgl. Abschnitt VIII) zu hoch, so daß ein kleineres Volumen genommen werden muß, so ist eine entsprechende Menge destilliertes Wasser vor der Reagenzienzugabe zuzusetzen.

Es ergibt sich demnach folgender Arbeitsgang. In 100 *ccm*-Weithals-Erlenmeyerkolben gibt man die Lösungen und die aus reinsten Präparaten hergestellten Reagenzien in der nachstehenden Reihenfolge:

1. Die kupferhaltige Lösung,
2. destilliertes Wasser,
3. 10 *ccm* 3%ige Natriumsalicylatlösung,
4. 10 *ccm* 25%iges Ammoniak,
5. 2 *ccm* einer Lösung von 0,1 *g* farblosem Benzidin in 100 *ccm* 20%iger Essigsäure,
6. 2 *ccm* 0,75%ige Kaliumcyanidlösung.

Außer dem Ammoniak, das mit der Bürette zugegeben wird, werden alle Lösungen pipettiert. Um eine zu starke Verdunstung des Ammoniaks aus den Kolben zu verhindern, empfiehlt es sich, diese mit Stopfen zu verschließen.

Aus den in Abschnitt III dargelegten Gründen *ist es unbedingt notwendig, sofort nach der Kaliumcyanidzugabe die Bestimmung der Extinktion vorzunehmen.* Die sich färbende Lösung wird rasch umgeschüttelt und in die Küvette gefüllt. Da sich der Zeiger des Galvanometers bei dem verwendeten Colorimeter sofort richtig einstellt, beträgt die Zeit zwischen der Kaliumcyanidzugabe und der Ablesung der Extinktion bei einiger Übung nur wenige Sekunden. Es ist zu empfehlen, für alle Messungen stets die gleiche Küvette zu verwenden, um den Küvettenfehler auszuschalten.

Wie in Abschnitt III gezeigt wurde, kann bei Reihenbestimmungen eine ganze Serie von Analysenansätzen ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Messungen bis zur Benzidinzugabe einschließlich fertiggestellt werden, ohne daß sofort Kaliumcyanid zugegeben werden muß. Jeder Analysenansatz erhält dann einzeln die Kaliumcyanidlösung und wird sofort im Colorimeter gemessen.

Mit der am Galvanometer abgelesenen Extinktion wird aus einer Eichkurve, die unter den gleichen Bedingungen gewonnen worden ist und die bei den Analysen erhaltenen Extinktionswerte umfaßt, der Kupfergehalt der Analysenlösung ermittelt. Zur Herstellung der Eichkurve geht man von einer Stammlösung aus, die nach C. von der Heide und K. Hennig[1]) durch Auflösung von 0,9821 *g* reinstem Kupfervitriol ($CuSO_4 . 5 H_2O$) in einem 250 *ccm*-Meßkolben unter Zugabe von 10 *ccm* 10%iger Schwefelsäure und Auffüllen mit destilliertem Wasser erhalten wird. Diese Lösung enthält 1 *mg* Cu in 1 *ccm* und kann zur Bestimmung der Eichkurve für die verschiedenen Meßbereiche (vgl. Abschnitt VII) in entsprechender Weise verdünnt werden.

Da, wie die Abb. 63, 64 und 65 zeigen, das Beersche Proportionalitätsgesetz nicht gilt, sind stets mehrere Punkte der Kurve zu bestimmen. Bei der Verwendung der Eichkurve ist zu berücksichtigen, daß das Alter der Natriumsalicylatlösung von Einfluß auf die Extinktion sein kann (vgl. Abschnitt IV). In jedem Fall ist es ratsam, mit den Kupferbestimmungen zu gleicher Zeit zur Kontrolle einige Punkte der Standardkurve zu bestimmen.

VII. Der Meßbereich.

In den Abb. 64 und 65 sind einige Eichkurven gezeichnet, die zeigen sollen, wie durch Änderung der Empfindlichkeit des Colorimeters (vgl. Abschnitt II) und durch die Wahl von verschieden gefärbten Filtern der Meßbereich variiert werden kann. Die angegebenen Kupfermengen beziehen sich auf 20 *ccm* Lösung, so daß das Endvolumen nach Zugabe der Reagenzien 44 *ccm* betrug. Zur Bestimmung der Extinktion wurde die 30 *ccm*-Küvette mit 3 *cm* Schichtdicke verwendet.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 341 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 230 (1934).

Die Abb. 64 gibt drei Eichkurven wieder, die bei der Einstellung des Colorimeters nach *Ausschlagsmethode I*, also bei Vollausschlag 100 für 100%ige Absorption erhalten wurden. Bei Messung ohne Filter (Kurve a) lassen sich hierbei Kupfermengen im Bereich von 0,05—1 *mg* in 20 *ccm* Lösung bestimmen. Mit steigendem Kupfergehalt im Ansatz werden die Unterschiede zwischen den Extinktionswerten zunehmend geringer, so daß kleinere Unterschiede im Kupfergehalt nicht mehr genau erfaßt werden können.

Durch Verwendung des Grünfilters (Kurve b) wird eine Erhöhung der Empfindlichkeit um etwa das Zweifache erzielt, die sich in einem flacheren Verlauf der Eichkurve ausdrückt. Es ist dadurch möglich, kleinere Unterschiede im Kupfergehalt zu erfassen als ohne Filter. Diese Colorimetereinstellung eignet sich sehr gut für Kupferbestimmungen im Bereich von 0,02—1 *mg* Cu in 20 *ccm*.

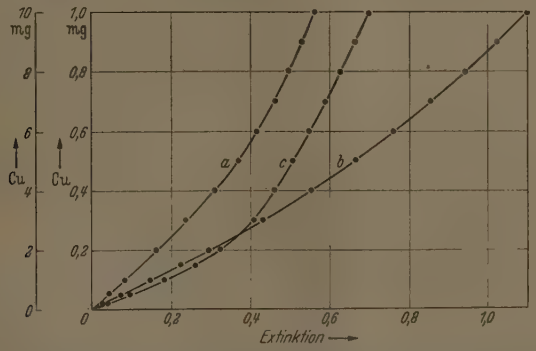


Abb. 64.

Eichkurven bei Einstellung des Colorimeters auf Vollausschlag 100 für 100%ige Absorption (Ausschlagsmethode I) und Verwendung der 30 *ccm*-Küvette.
a = ohne Filter, Meßbereich 0,05—1 *mg* Cu in 20 *ccm* Eingabe.
b = mit Grünfilter, Meßbereich 0,02—1 *mg* Cu in 20 *ccm* Eingabe.
c = mit Rotfilter, Meßbereich 0,2—10 *mg* Cu in 20 *ccm* Eingabe.

Größere Kupfermengen im Ansatz können bei Verwendung des Rotfilters bestimmt werden, wodurch die Empfindlichkeit gegenüber der Messung ohne Filter um etwa das Zehnfache, gegenüber der Verwendung des Grünfilters um das Zwanzigfache verringert wird (Kurve c, Meßbereich 0,2—10 *mg* Cu in 20 *ccm*).

Ist der Kupfergehalt der zu messenden Proben sehr gering, so empfiehlt sich die Anwendung der *vereinfachten Ausschlagsmethode II* (Abb. 65, S. 420). Nach Einstellung des Galvanometers bei entfernter Meßküvette auf 50 Skalenteile und bei Verwendung des Grünfilters läßt sich Kupfer innerhalb der Grenzen von 0,01—0,2 *mg* Cu im Ansatz bestimmen (Kurve d).

Noch kleinere Kupfermengen lassen sich in der gleichen Weise bei Einstellung des Galvanometers auf 90 Skalenteile mit Grünfilter messen (Kurve e, Meßbereich 0,002—0,1 *mg* Cu in 20 *ccm*). Es ließen sich so noch 0,002 *mg* Kupfer in 20 *ccm* Ansatz (= 1 : 10000000) bestimmen.

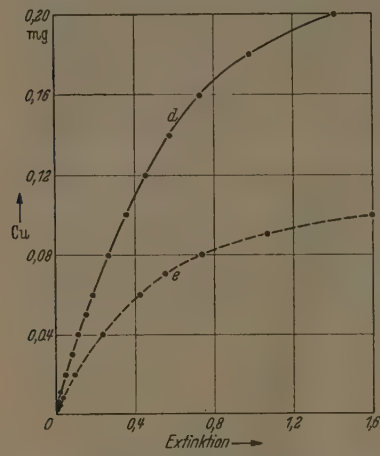


Abb. 65.

Eichkurve bei Einstellung des Colorimeters für die vereinfachte Ausschlagsmethode II und Verwendung der 30 *ccm*-Küvette.

d = Galvanometereinstellung auf 50 Skalenteile bei entfernter Meßküvette, mit Grünfilter. Meßbereich 0,01—0,2 *mg* Cu in 20 *ccm* Eingabe.

e = Galvanometereinstellung auf 90 Skalenteile bei entfernter Meßküvette, mit Grünfilter. Meßbereich 0,002—0,1 *mg* Cu in 20 *ccm* Eingabe.

Die mitgeteilten Standardkurven besitzen natürlich keine allgemeine Gültigkeit, da die Extinktionswerte u. a. von der Empfindlichkeit der Photozellen abhängig sind, die bei verschiedenen Apparaten nie ganz gleich sein können. Sie zeigen jedoch, wie das lichtelektrische Colorimeter nach Lange die Wahl ganz verschiedener Meßbereiche erlaubt und können einen Anhalt dafür geben, welche Einstellung des Galvanometers und welches Filter bei einem bestimmten Kupfergehalt der Analysenlösung am besten gewählt wird.

Tabelle IV.

Abweichung der Extinktionswerte der Einzelmessungen vom Mittelwert. A: 0,1 *mg* Cu, Einstellung des Colorimeters auf hohe Empfindlichkeit, Grünfilter. B: 2 *mg* Cu, geringe Empfindlichkeit des Colorimeters, Rotfilter.

A % Abweichung	B % Abweichung
— 0,4	+ 0,2
± 0,0	+ 0,2
+ 0,4	— 0,1
— 0,2	+ 0,2
+ 0,4	— 0,1
— 0,2	— 0,4

VIII. Die Genauigkeit der Messung.

Die in Abschnitt III geschilderte rasche Abnahme der Farbintensität ließ es zunächst fraglich erscheinen, ob die Extinktionswerte der Einzelmessungen bei gleichem Kupfergehalt der Lösungen eine befriedigende Übereinstimmung zeigen.

In Tabelle IV sind die Ergebnisse von Messungen mitgeteilt, die zur Kontrolle der Genauigkeit der Methode ausgeführt wurden. Die Abweichung vom Mittelwert beträgt maximal ± 0,4%, im Durchschnitt 0,2—0,3%. Diese verhältnismäßig hohe Genauigkeit ist natürlich nur dann möglich, wenn die aufgezeigten Fehlermöglichkeiten in der angegebenen Weise ausgeschaltet werden. Etwa 900

bisher nach dieser Methode von mir ausgeführte Kupferbestimmungen haben gezeigt, daß nur unter dieser Bedingung zuverlässige Ergebnisse zu erzielen sind.

IX. Zusammenfassung.

1. Es zeigte sich, daß bei der colorimetrischen Kupferbestimmung nach Schachkeldjan die rasche Änderung der Farbintensität und des Farbtones der zu messenden Lösung, das Alter der Natriumsalicylatlösung und die Kaliumcyanidmenge von Einfluß auf die Genauigkeit der Messung sind.

2. Es wird für die Verwendung des lichtelektrischen Colorimeters eine Arbeitsvorschrift festgelegt, die diese Fehlermöglichkeiten ausschaltet.

3. Durch verschiedene Einstellung der Empfindlichkeit des Colorimeters und die Verwendung bestimmter Farbfilter sind Messungen im Bereich von 0,002—10 *mg* Cu in 20 *ccm* Lösung möglich.

4. Bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift sind die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert sehr gering; sie betragen durchschnittlich 0,2—0,3%.

Siliciumbestimmung durch direkten Kieselsäureaufbau.

Von

H. Fuchshuber.

[Eingegangen am 15. Februar 1939.]

Die chemische Bestimmung des Siliciums in Leichtmetallen und deren Legierungen erfolgt nach den Vorschriften von J. Otis Handy[1]) oder F. Regelsberger[2]). Im ersten Fall löst man die metallischen Bestandteile der Legierung in der bekannten Salz-Salpeter-Schwefelsäuremischung, filtriert das ungelöste Silicium ab und schmelzt es mit Natriumcarbonat.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Substanz in Natronlauge zu lösen, wobei neben Aluminium auch Silicium in Lösung geht. Bei beiden Aufschlüssen erhält man das gleiche Endergebnis, nämlich Natriumsilicat, das mit Salzsäure in Kieselsäure und Natriumchlorid zerlegt wird. Um die Kieselsäure, die in Wasser und verdünnten Säuren löslich ist, unlöslich zu machen, dampft man den salzsauren Aufschluß zur Trockne und glüht den Rückstand bei schwacher Rotglut. Trotz dieser Maßnahme ist die Kieselsäure noch nicht völlig unlöslich, so daß bei genauen Untersuchungen das Filtrat noch einmal eingedampft und unter den oben erwähnten Bedingungen weiterbehandelt werden muß.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 244 (1906). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 243 (1906).

Derartige Bestimmungen sind nicht nur umständlich, sondern auch äußerst zeitraubend.

Wie kommt es eigentlich, daß die aus Natriumsilicat dargestellte Kieselsäure so schwer unlöslich gemacht werden kann? Die Ursache dürfte in dem physikalischen Aufbau zu suchen sein.

Erzeugt man auf einem Objektträger aus Wasserglas und natriumchloridhaltiger Salzsäure eine dünne Schicht Kieselsäure, so sieht diese unter dem Mikroskop wie der Querschnitt eines Pflanzenstengels aus. Sie besteht aus lauter zellenartigen Gebilden. Die Zellwände schließen den aus unzersetztem Natriumsilicat bestehenden Inhalt von allen weiteren Einwirkungen der Salzsäure ab, so daß die Umsetzung unvollständig ist. Das anfänglich wasserklare Kieselsäuregewebe trübt sich bald, wahrscheinlich durch Wasserabgabe, und wird brüchig. Die Zellen reißen an vielen Stellen und die austretende Natriumsilicatlösung überzieht sich sofort wieder mit einer Haut von Kieselsäure. Um diese Eigenart der Kieselsäure zu unterdrücken, muß der Aufschluß vor dem Zersetzen mit Salzsäure stark verdünnt werden, damit die Kieselsäure anfangs in kolloidaler Form vorliegt. Am einfachsten löst man das Problem, wenn man die Kieselsäure nicht aus Natriumsilicat darstellt, sondern sie direkt aus Silicium durch Anlagerung von OH'-Ionen aufbaut.

Ich habe im chemischen Laboratorium der Firma Henschel u. Sohn, Kassel, ein Verfahren auf dieser Grundlage ausgearbeitet, das ich, bevor ich auf die chemischen Vorgänge eingehe, im folgenden ausführlich darstellen will.

Siliciumbestimmung in Silumin und anderen Leichtmetall-Legierungen.

1 *g* der Legierung wird in ein 400 *ccm*-Becherglas (hohe Form!) aus Jenaer Glas abgewogen; man bedeckt mit einem Uhrglas und versetzt mit 35—40 *ccm* eines Säuregemisches aus:

50 Vol.-% Phosphorsäure (D 1,7),
40 Vol.-% Salpetersäure (D 1,4),
10 Vol.-% Schwefelsäure (D 1,84).

Die Späne sollen nicht zu fein sein, da während des Lösens die Säure stark aufschäumt und die leichten Bestandteile mit hochreißt. Beim Zurücksinken der Säure bleiben die leichten Metallsplitter an der Gefäßwand hängen und müssen mit Wasser zurückgespritzt werden, was nach Möglichkeit zu vermeiden ist. Schon bei gelinder Wärme (80—100°) werden die metallischen Bestandteile der Legierung rasch und energisch gelöst, während das Silicium unverändert zurückbleibt. Falsch ist es, den Lösungsvorgang durch starkes Erhitzen zu beschleunigen, da die Säure in feinster Verteilung herumsprüht und das darin befindliche Silicium beim Auftreffen auf die überhitzte Wandung des Becherglases sofort antrocknet, so daß es mit Gummiwischer und Wasser in die Säure

zurückgeführt werden muß, ein Umstand, der die Bestimmung nur unnötig verzögert. Ebenso ist es zwecklos, das Glas zu schütteln. In etwa 10 Min. ist der Lösungsvorgang beendigt. Nun entfernt man das Uhrglas und dampft die überschüssige Salpetersäure vorsichtig ab. Dies geschieht anfangs am besten auf dünner Asbestpappe am Rand der Heizplatte. Sobald die Hauptmenge der flüchtigen Bestandteile entfernt ist, kann die Temperatur gesteigert werden. Zum Schluß wird scharf erhitzt. Bei etwa 200° beginnt lebhafte SO_2-Entwicklung, ein Zeichen für die beginnende Umsetzung des Siliciums zu Kieselsäure. Nun hält man die Temperatur auf etwa 230—250°. In wenigen Minuten ist der schwarzbraune Siliciumniederschlag bis auf einige schmale Eindampfränder an der Wandung des Becherglases aufgelöst. Die letzten Reste löst man durch kräftiges Schütteln und Schwenken des Becherglases. Erst wenn sich das Silicium restlos umgesetzt hat, oxydiert man die dickflüssige, durch kolloidalen Schwefel meist gelbgefärbte Masse mit festem Ammoniumnitrat (0,5—1 *g*) so, daß die vom Mangan herrührende Violettfärbung bestehen bleibt. Die Kieselsäure liegt als Sol vor. Um sie in eine gut filtrierbare Form zu bringen, läßt man die wasserklare amethystfarbene Lösung abkühlen, doch nicht ganz erkalten, gibt etwa 100 *ccm* kaltes Wasser in einzelnen Anteilen unter tüchtigem Umschütteln hinzu und kocht auf, damit sich die am Boden des Becherglases befindlichen geleeartigen Reste des Aufschlusses lösen. Bisweilen kommt es vor, daß sich hierbei schon Kieselsäure abscheidet, was jedoch für die Analyse ohne Nachteil ist. Nun versetzt man mit konz. Salzsäure, bis die Lösung intensiv gelb gefärbt ist, engt auf ein Volumen von 20—30 *ccm* ein, wobei die vom Ferri-Ion herrührende Gelbfärbung in Farblos umschlägt, während die Kieselsäure in dicken Klumpen ausfällt, gibt 300—350 *ccm* heißes Wasser hinzu, kocht auf, um die am Boden des Becherglases befindlichen sagoähnlichen Körner von Kieselsäure in einen flockigen Niederschlag zu verwandeln, und läßt 5 Min. absitzen. Dann filtriert man durch ein weiches quantitatives Filter (Schwarzband). Sehr geeignet sind die Jenaer Trichter Nr. 4221, bei deren Verwendung die Filtration in kurzer Zeit beendigt ist. Der voluminöse Niederschlag muß sehr gut mit heißem Wasser (15mal) ausgewaschen werden, da er leicht Phosphorsäure einschließt. Vor jedem Auswaschen läßt man den Trichter vollkommen leer laufen und spritzt zum Schluß — indem man das Filter etwas hochzieht — auch die dem Trichter anliegende Filterseite gut ab, da sich die Phosphorsäure mit Vorliebe im Papierfilz festsetzt. Nach dem Auswaschen wird das Filter im Porzellantiegel auf der Heizplatte vorgetrocknet und in der Muffel verascht. Durch etwa ½stündiges Glühen geht die Kieselsäure in das Anhydrid (SiO_2) über. Der Glührückstand ist von glasiger Struktur, farblos bis schwach bläulich, bei ungenügendem Aufschluß mehr oder minder stark grau gefärbt. Phosphorsäure gibt sich durch Filterkohle

enthaltende Flocken zu erkennen. Die Niederschläge können noch geringe Verunreinigungen enthalten. Deshalb ist der Glührückstand wie bei J. Otis Handy und F. Regelsberger durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure auf Reinheit zu prüfen. Bei genauer Beachtung der Vorschrift beträgt die Verunreinigung nicht mehr als 2—3 *mg*. Sie ist also nicht größer als bei den vorerwähnten Verfahren. Die gefundenen Resultate stimmen, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, mit den Ausführungen nach J. Otis Handy sehr gut überein.

Analytiker: Feickert.		Analytiker: Fuchshuber.	
Aufschluß mit $KNaCO_3$ nach J. Otis Handy		Direkter Kieselsäureaufbau durch Phosphorsäure	
Auswage, bezogen auf 1 *g* der Legierung	% Si	Auswage, bezogen auf 1 *g* der Legierung	% Si
0,2801	13,08	0,2828	13,20
0,2805	13,10	0,2816	13,15
0,2803	13,09	0,2830	13,21
0,2819	13,16	0,2832	13,22
0,2767	12,92	0,2788	12,99
0,2758	12,88	0,2740	12,80

Kurz zusammengefaßt bietet das Verfahren des direkten Kieselsäureaufbaues den Vorteil größter Einfachheit des Arbeitsganges, da sich alle Reaktionen in dem zur Einwage benutzten Becherglas abspielen. Dadurch gestaltet sich die Arbeitsweise übersichtlich, was besonders für Serienuntersuchungen wertvoll ist. Die Abscheidung der Kationen ist nicht erforderlich, da selbst bei Sirupkonsistenz die Phosphate nicht in fester Form ausfallen. Die Abscheidung der Kieselsäure ist quantitativ, der Niederschlag in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Ich habe häufig die Filtrate eingedampft und auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Die Spektralanalyse ergab nur ganz geringe Mengen von Silicium, die chemisch nicht mehr erfaßbar sind. Ein Eindampfen zur Trockne, Glühen oder eine nochmalige Verarbeitung des Filtrates kommt nicht in Frage. Die Folge davon ist erhebliche Zeitersparnis. Das Zeitverhältnis zwischen dem Schmelzverfahren und dem des direkten Kieselsäureaufbaues ist 2:1.

Damit möchte ich die für die praktische Ausführung der Vorschrift notwendige Erklärung abschließen und auf die chemischen Vorgänge näher eingehen.

Ehe ich jedoch meine Auffassung von dem Ablauf dieser Umsetzung mitteile, möchte ich bemerken, daß ein Zusatz von chemisch reiner Schwefelsäure allein zu reinem, fein verteiltem Silicium trotz stunden-

langen Erhitzens bei 200, 300 und 350° keine Umwandlung von Silicium zu Kieselsäure bewirkt. Phosphorsäure veranlaßt jedoch bei etwa 200° diese Umwandlung in kurzer Zeit. Dabei entwickelt sich lebhaft Phosphorwasserstoff. Die Phosphorsäure ist also bei dieser Umsetzung von entscheidender Bedeutung.

Stellt man nun den Reaktionsverlauf der Kieselsäuresynthese graphisch dar, so verläuft die Kurve wie in Abb. 66 angegeben. Bei etwa 200° (genau 192,5°) beginnt die Umsetzung; sie erreicht bei etwa 250° ihre größte Wirksamkeit. Bei 1 *g* Einwage und einem Siliciumgehalt von 13% dauert der Prozeß etwa 4—5 Min. bei amorphem und 8—10 Min. bei krystallinischem Silicium. Die Struktur des in der Legierung vorliegenden Siliciums wird durch die Vergütung stark beeinflußt. Vergütetes Material weist überwiegend amorphes Silicium auf, während unvergütetes Silicium meist grobkörniges Silicium enthält.

Obige Zeitangaben sind natürlich nur Durchschnittswerte und dürfen nicht als Normen angesehen werden. Eine wesentliche Abkürzung erzielt man durch Temperaturerhöhung nicht, wohl aber kann es vorkommen, daß bei über 350° ein mehr oder minder starker Zerfall der Kieselsäure in das Anhydrid unter Einschluß unzersetzten Siliciums erfolgt, was auf jeden Fall zu vermeiden ist. Es ist deshalb unzweckmäßig, auf über 280° zu erhitzen. Da die Reaktion kurz vor der Pyrophosphorsäurebildung einsetzt, darf man annehmen, daß die für jenen Prozeß aktivierten OH′-Gruppen in den Dienst des Kieselsäureaufbaues gestellt werden. In Konstitutionsformeln ausgedrückt, ergeben sich dann folgende Beziehungen (S. 426).

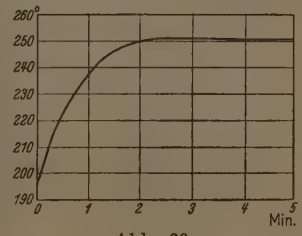
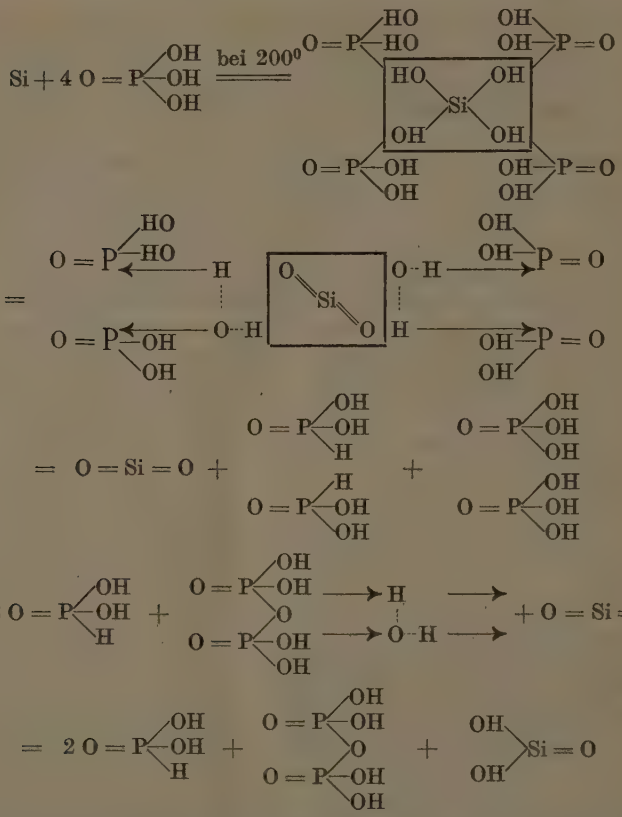


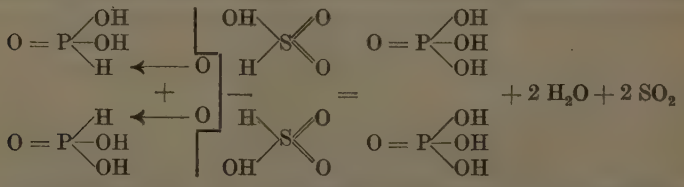
Abb. 66.

Der Vorgang der Kieselsäurebildung gestaltet sich also so, daß aus 4 Molekülen Ortophosphorsäure, vielleicht durch katalytische Wirkung, je eine OH′-Gruppe an das Siliciumatom angelagert wird und Orthokieselsäure entsteht. Diese gibt zur Absättigung der vier $O = P < \frac{OH}{OH}$-(Unterphosphorsäure)Reste 2 Moleküle Wasser ab, so daß 2 Moleküle Orthophosphorsäure und 2 Moleküle phosphorige Säure entstehen. Um diese Umsetzung zu begünstigen, befindet sich in dem zur Anwendung kommenden Säuregemisch Schwefelsäure. Die beiden Orthophosphorsäuremoleküle vereinigen sich unter Wasserabgabe zu Pyrophosphorsäure. Das so gebildete Wasser wird von dem Kieselsäureanhydrid aufgenommen, und es entsteht Metakieselsäure, das Endprodukt der Synthese.

Die phosphorige Säure hat stark reduzierende Eigenschaften. Sie reagiert mit Schwefelsäure derart, daß sie ein Sauerstoffatom aufnimmt



und Orthophosphorsäure bildet, während der Schwefelsäurerest in Wasser und SO_2 zerfällt. Beim Aufbau der Kieselsäure gibt sich dieser Vorgang durch den intensiven SO_2-Geruch zu erkennen; er verläuft wie folgt:



Bei Abwesenheit von Schwefelsäure bilden sich aus der phosphorigen Säure durch Erhitzen gasförmiger Phosphorwasserstoff, Metaphosphorsäure und Wasser. $4\,H_3PO_3 = PH_3 + 3\,HPO_3 + 3\,H_2O$.

Liegt der Kieselsäureentwicklung feinkörniges (amorphes) Silicium zugrunde, so wird SO_2 teilweise in Sauerstoff und kolloidalen Schwefel

aufgespalten. Letzterer bedingt die Gelbfärbung des Aufschlusses und fällt beim Verdünnen mit Wasser in Flocken aus. Bei krystallinischem Silicium, wie es beispielsweise im unvergüteten Silicium und im Ferrosilicium vorliegt, konnte ich den Zerfall der schwefligen Säure nicht wahrnehmen. Dieses verschiedenartige chemische Verhalten gibt somit einen interessanten Aufschluß über die Korngröße des in der Legierung vorliegenden Siliciums.

Über die Bestimmung von freiem Bleioxyd in der Mennige.

Von

Prof. Dr. **Jaroslav Milbauer.**

Aus dem Technologischen Laboratorium der Böhmischen Technischen Hochschule in Prag.

[Eingegangen am 27. Februar 1939.]

In einer früheren Arbeit[1]) zeigte ich, daß die Mennige (das Minium), die thermochemisch durch Erhitzen von leichtem Bleioxyd dargestellt ist, immer eine Mischung von $xPbO + yPb_3O_4$ vorstellt und freies Bleioxyd enthält.

In dem Werk von Lunge-Berl: „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden" Band IV, S. 797, VII. Auflage (1924), finde ich eine Bemerkung, daß man das freie Bleioyxd in der Mennige durch Kochen mit 10%iger Bleinitratlösung herauslösen und aus der Differenz bestimmen kann. Wie man sieht, handelt es sich hier um eine indirekte Methode.

In Gemeinschaft mit Herrn Ing. K. Hrabě habe ich die angeführte Methode nachgeprüft und auch andere Lösungsmittel herangezogen. Für unseren Zweck sind alle Substanzen gut anwendbar, die

1. das Bleioxyd beim Kochen in Lösung führen,
2. keine Einwirkung auf die superoxydische Natur der Mennige ausüben,
3. eine direkte Bestimmung erlauben.

Nach unseren Versuchen lösen 100 *ccm* einer kochenden 5%igen Lösung

von	Gelbes Bleioxyd *g*	Rotes Bleioxyd *g*
Ammoniumacetat .	mehr als 10	
Bleiacetat	3,278	3,552
Bleiperchlorat . . .	2,951	3,088
Bleinitrat	2,683	3,663
Triäthanolamin . .	2,413	2,894
Ammoniumnitrat . .	1,759	1,950
Glycerin	0,103	0,049
Natriumperchlorat .	0,047	0,052
Ammoniumtartrat .	0,017	0,018

[1]) Chem. Ztg. 38, 566 (1914).

Die Bedingungen des Versuchs:	Freies Bleioxyd*) %	Gewichtsverlust %	Nach dem Auskochen PbO als $PbCrO_4$ im Filtrat gravimetrisch bestimmt und auf die ursprüngliche Substanz bezogen %	Mennige, nach der Behandlung titrimetrisch nach Lux bestimmt (% Pb_3O_4)	Bemerkung
I. a) 10%ige Lösung von Bleinitrat einmal ½ Stunde gekocht	E: 17,3 B: 33,8 C: 83,5	12,53 25,1 69,5	12,7 24,9 69,0	95,38 91,0 85,6	Das Präparat hat sich nach dem Auskochen nicht geändert
I. b) zweimal ausgekocht	E: 17,3 C: 83,5	14,8 69,6	14,7 69,3	97,5 85,8	
I. c) dreimal ausgekocht	A: 12,3	13,3	13,4	101,1	Das Präparat zeigte nur eine leichte Verdunklung des Farbtons, d. h. eine schon beginnende Bildung von Bleisuperoxyd
I. d) einmal eine Stunde gekocht	A: 12,3	13,95	14,4	102,6	
II. 1%ige Lösung von normalem Bleiacetat	E: 17,3 B: 33,8	11,5 19,29	11,6 19,5	94,34 85,71	Keine Änderung der Farbe
III. 10%ige Lösung von Ammoniumacetat	A: 12,3 C: 83,5	Die Farbe hat sich ins Braune geändert, die Mennige war total zersetzt.			
IV. 10%ige Lösung von Ammoniumtartrat	C: 83,5	Alles bis auf 3,2% gelöst, der Rückstand braun gefärbt. Fast totale Zersetzung der Mennige.			

V. a) 5%ige Triäthanolamin-Lösung	D: 14,1	14,0	13,93	100,2	Es entsteht kein Bleisuperoxyd
V. b) 10%ige Triäthanolamin-Lösung	A: 12,3	12,67	12,5	100,2	
VI. a) 5%ige Glycerinlösung	E: 17,3	13,6	13,7	96,38	Substanz behält die Farbe der Mennige
VI. b) 10%ige Glycerinlösung	A: 12,3	12,1	12,5	100,2	
VII. 5%ige Lösung von Bleiperchlorat	A: 12,3 C: 83,5	Nicht nur freies, sondern auch gebundenes Bleioxyd wurde gelöst unter gleichzeitiger Mennigezersetzung und Überführung in Bleidioxyd			
VIII. a) 1%ige Lösung von Natriumperchlorat	E: 17,3	14,3	14,6	97,4	Ohne Farbenveränderung
VIII. b) 3%ige Lösung	E: 17,3	16,8	16,9	99,7	
VIII. c) 5%ige Lösung und zum Schluß Waschen mit einigen Kubikzentimetern 0,5%iger Essigsäure und dann mit dest. Wasser	E: 17,3	17,28	17,1	100,03	

*) Der Gehalt der Präparate A, B, C, D und E ist S. 430 angegeben.

Bei unseren Versuchen haben wir weiterhin nur mit Mennigen gearbeitet, die Bleioxyd als Verunreinigung enthielten, und zwar in verschiedenen Mengen. Es kamen folgende Präparate zur Untersuchung:

A mit 87,7%; B 66,2%; C 16,5%; D 85,9% und E mit 82,7% Pb_3O_4.

Dazu bemerken wir noch, daß theoretisch 100%ige Mennige einen Gehalt von 65,11% gebundenem Bleioxyd und 34,89% Bleidioxyd hat. In allen Fällen, die wir tabellarisch zusammenstellen, haben wir die abgewogene Menge der Mennige (ungefähr 1 *g*) mit 100 *ccm* der betreffenden Lösung eine bestimmte Zeit bei angeschlossenem Kühler auf dem elektrischen Kocher behandelt, den Gewichtsverlust und dann den Bleigehalt des Filtrates gravimetrisch und Pb_3O_4 in dem sich ergebenden Produkt titrimetrisch bestimmt.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß zur technischen Bestimmung des freien Bleioxyds in der handelsüblichen Mennige sich sehr gut ein halbstündiges Kochen mit 5%igen Lösungen:

a) des Triäthanolamins,
b) des Glycerins und
c) des Natriumperchlorats eignet.

Man kann, wenn es sich um die zwei ersten Substanzen handelt, wie folgt arbeiten:

1. Man muß die abgewogene Mennige (ungefähr 1 *g*) mit einer 5%igen Lösung eine halbe Stunde in einem Erlenmeyerkolben mit angeschlossenem Kühler auf einem elektrischen Kocher extrahieren;

2. dann filtriert man ab und wäscht mit destilliertem kochenden Wasser (und im dritten Fall noch mit ein paar Kubikzentimetern einer 0,5%igen Essigsäure und wäscht nochmals mit Wasser);

3. anschließend bestimmt man den Gewichtsverlust gravimetrisch;

4. im Filtrat fällt man nach dem Waschen das Blei gravimetrisch als Sulfat oder Chromat und wägt. Endlich bestimmt man

5. den Gehalt an Pb_3O_4 nach F. Lux[1]) vor dem Kochen und nachher in gereinigter Mennige.

Auf diese Weise können wir also dreimal den richtigen Mennigegehalt ermitteln.

---

[1]) Diese Ztschrft. **19**, 153 (1880).

Eine neue potentiometrische Methode zur Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

[Eingegangen am 21. März 1939.]

In einer früheren Untersuchung wurden die Bedingungen der direkten potentiometrischen Bestimmung der selenigen Säure mit Blei-Ion unter Benutzung einer passenden Elektrode dritter Art[1]) mitgeteilt.

Richard Berg und M. Teitelbaum[2]) erwähnen bei der Empfehlung der selenigen Säure als spezifisches Reagens für die Metalle der vierten Gruppe des periodischen Systems, daß diese Säure „mehr oder weniger lösliche Verbindungen mit Hg-, FeIII-, Ag- und Bi-Ion bildet".

Eines der bequemsten Ionen für die elektrometrische Bestimmung ist das Silber-Ion, falls es die von dieser Methode verlangten Bedingungen erfüllt. Es empfiehlt sich einerseits durch die Beständigkeit der Reagenslösung und ihre einfache Herstellung, anderseits durch das vollkommene Funktionieren der für diese Bestimmung erforderlichen Elektrode, eines Silberdrahtes.

Durch die Untersuchung der Bildungsbedingungen und der analytischen Eigenschaften des Silberselenits wurde festgestellt, daß dieses Salz zur quantitativen Bestimmung der selenigen Säure gut herangezogen werden kann.

Das Silberselenit bildet jedoch in saurer Lösung keinen quantitativen Niederschlag, so daß die Bestimmungen in schwach alkalischer Lösung (p_H-Wert 8—9) ausgeführt werden müssen. Die dabei entstehende Verbindung hat eine einheitliche stabile Zusammensetzung von der Formel Ag_2SeO_3. Da die Reaktion sehr schnell verläuft, stellen sich die Potentiale sofort ein und ein sehr deutlicher Sprung zeigt beim Äquivalenzpunkt die quantitative Fällung der selenigen Säure an.

Alle diese Eigenschaften bedingen, daß diese Methode nicht nur sehr genau ist, sondern auch in viel kürzerer Zeit ausgeführt werden kann als das früher[3]) mitgeteilte Verfahren. Sie hat ferner noch den Vorteil gegenüber dem ersten Verfahren, daß sie von viel weniger Faktoren beeinflußt ist hinsichtlich der damals und der jetzt benutzten Elektrode.

Arbeitsweise: Man fügt zur Lösung des Selenits oder der selenigen Säure, die mit einer 0,05 m-Natriumbicarbonat-Lösung bis zu einem p_H-Wert von 8—9 neutralisiert worden ist, die Reagenslösung in Form einer 0,1 m- oder 0,05 m-$AgNO_3$-Lösung unter starkem Rühren. Wie üblich fügt man anfangs größere Mengen Reagens (2—3 *ccm*), in der

[1]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **114**, 412 (1938). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **189**, 101 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 210 (1931). — [3]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **114**, 412 (1938).

Nähe des Äquivalenzpunktes aber nur je 0,1 *ccm* zu der zu untersuchenden Lösung hinzu.

In den folgenden Tabellen sind die mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführten Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle I.

50 *ccm* etwa 0,005 m-Na_2SeO_3-Lösung.

V *ccm* 0,1m-$AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	190	
2	185	
4	200	
5	220	
5,2	240	
5,3	250	100
5,4	260	600
5,5	320	250
5,6	345	200
5,7	365	

Maximum bei . . . . . 5,452 *ccm*
Berechnet . . . . . 5,46 „

Tabelle II.

50 *ccm* etwa 0,005 m-Na_2SeO_3-Lösung.

V *ccm* 0,1m-$AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	160	
2	170	
4	180	
5	200	
5,1	210	
5,2	220	200
5,3	240	100
5,4	250	650
5,5	315	250
5,6	340	
5,7	360	

Maximum bei . . . . . 5,452 *ccm*
Berechnet . . . . . 5,46 „

Tabelle III.

100 *ccm* etwa 0,0025 m-Na_2SeO_3-Lösung.

V *ccm* 0,1m-$AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	170	
2	185	
3	190	
4	195	
4,5	200	
5,0	220	
5,1	230	
5,2	245	
5,3	270	250
5,4	320	500
5,5	340	200
5,6	250	

Maximum bei . . . . . 5,34 *ccm*
Berechnet . . . . . 5,32 „

Tabelle IV.

100 *ccm* etwa 0,0025 m-Na_2SeO_3-Lösung.

V *ccm* 0,1m-$AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	180	
2	190	
3	200	
4	210	
4,5	215	
5,0	230	
5,1	250	
5,2	270	
5,3	285	150
5,4	325	400
5,5	350	250
5,6	360	

Maximum bei . . . . . 5,36 *ccm*
Berechnet . . . . . 5,32 „

Tabelle V.

50 *ccm* etwa 0,0025 m-Na_2SeO_3-Lösung.

V *ccm* 0,05m-$AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	180	
2	190	
3	195	
4	210	
4,5	220	
5,0	260	
5,1	270	100
5,2	280	200
5,3	300	300
5,4	330	150
5,5	345	
5,6	360	

Maximum bei . . . . . 5,34 *ccm*
Berechnet . . . . . 5,32 „

Tabelle VI.

50 *ccm* etwa 0,0025 m-Na_2SeO_3-Lösung.

V *ccm* 0,05m-$AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	180	
2	185	
3	190	
4	195	
4,5	205	
5,0	235	
5,1	250	
5,2	265	200
5,3	285	550
5,4	340	200
5,5	360	
5,6	375	

Maximum bei . . . . . 5,35 *ccm*
Berechnet . . . . . 5,32 „

Tabelle VII.

100 *ccm* etwa 0,001 m-Na_2SeO_3-Lösung.

V *ccm* 0,05 m-$AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	190	
2	195	
3	200	
4	210	
4,5	225	
5,0	265	
5,1	270	
5,2	290	200
5,3	310	200
5,4	335	250
5,5	350	150

Maximum bei . . . . . 5,32 *ccm*
Berechnet . . . . . 5,32 „

Cluj (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr.

Nachweis und Bestimmung der Alkalien. Nach I. M. Korenman und M. M. Furssina[1]) läßt sich Lithium als gelber, oktaedrischer Niederschlag nachweisen, wenn man zu 1 Tropfen der Probe 1 Tropfen 15%iger Urotropinlösung und 1 Tropfen 15%iger Kaliumferricyanidlösung zugibt. Quecksilber bildet ebenfalls einen gelben Niederschlag, dieser ist aber auf Grund seiner abweichenden Krystallform leicht davon zu unterscheiden. Magnesium, Natrium, Rubidium und Caesium stören selbst in 20, 50, 100 bzw. (bei Cs) 1000fachem Überschuß nicht, wenn mindestens je 0,6, 1,5, 0,15 bzw. 0,15 γ Lithium vorhanden sind.

F. Nydahl[2]) bespricht in einer ausführlichen Untersuchung die Natrium-Bestimmung in Gegenwart der anderen Alkalimetalle, der Erdalkalien und des Ammoniums. Er benutzt das von E. Kahane[3]) vorgeschlagene Magnesium-Uranylacetat-Reagens, weil die Fällung als Natrium-Zink-Uranylacetat stärker durch Lithium gestört wird. In ausgedehnten Versuchsreihen werden die Einflüsse der Reagenszusammensetzung, der Fällungsbedingungen und der Anwesenheit von Fremd-Ionen untersucht. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das sehr ausführliche Original hingewiesen werden. In kurzer Zusammenfassung ergibt sich folgendes: Als Reagens benutzt der Verfasser eine Lösung von

Uranylacetat (mit 2 H_2O) . . . . . 19 *g*,
Magnesiumspänen . . . . . 25,5 *g*

in so viel Salzsäure, daß sie 12 *g* Magnesiumspänen äquivalent ist, also etwa 164 *ccm* 6 n-Salzsäure; hierzu gibt man

Eisessig 99/100%ig . . . . . 85 *ccm*,
Alkohol 95 Vol.%ig . . . . . 475 *ccm*.

Dann wird mit Wasser auf 1000 *ccm* aufgefüllt.

Magnesiumspäne werden angewendet, weil die meisten Handelspräparate von Magnesiumchlorid noch natriumhaltig sind. Das alkoholische Reagens wird benutzt, weil es nur einen etwa 2,5fachen Überschuß erfordert, während vom rein wäßrigen Reagens die 10—20fache Menge angewendet werden muß, wodurch die Okklusion zu groß wird. Die Fällung geschieht in der Weise, daß 50 *ccm* der Reagenslösung zu 20 *ccm* der Natriumsalzlösung, die höchstens 10 *mg* Na enthalten soll, zugefügt werden; dann wird während 1 Stde. gerührt. Hierauf wird filtriert und zuerst mit dem Reagens, danach mit 95%igem Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet und als $(UO_2)_3NaMg(CH_3CO_2)_9 \cdot 8\,H_2O$ (Na-Gehalt 1,50%) gewogen. Man kann auch bei dunkler Rotglut zu $MgU_2O_7 \cdot {}^1/_2\,Na_2U_2O_7$ verglühen oder auch in verdünnter Schwefelsäure

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1494 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1168 (1938). — [2]) Annals of the Agricultural College of Sweden **6**, 37 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **86**, 326 (1931); **99**, 130 u. 131 (1934); siehe auch F. Kögler, vgl. diese Ztschrft. **105**, 57 (1936).

lösen, im Cadmiumreduktor reduzieren und mit Chromat und Diphenylaminsulfosäure als Indikator titrieren. Hierbei wird für 0,2 *ccm* der Indikatorlösung (0,2%ige wäßrige Lösung des diphenylaminsulfosauren Bariums) eine Indikatorkorrektur von 0,12 *ccm* 0,01 n-Bichromatlösung berücksichtigt[1]). Unter diesen Fällungsbedingungen werden bei Anwesenheit von $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ Werte erhalten, die nur eine Kleinigkeit über den Sollwerten liegen; ebenso haben Cl', ClO_4', NO_3' und SO_4'' nur geringen Einfluß auf das Ergebnis, während große Mengen von Ammoniumoxalat negative Fehler bewirken. Große Überschüsse von Lithium und Kalium rufen positive Fehler hervor, weil Lithium als Tripelacetat mitgefällt wird, während Kalium sich als Kaliumuranylacetat ausscheidet. In Gegenwart von Kalium werden deshalb bessere Ergebnisse erzielt, wenn man die Konzentration des Uranylacetates herabsetzt und durch weiteren Zusatz von Magnesiumchlorid die Löslichkeit des Natriumtripelacetates vermindert. Vollständig ausgeschaltet werden die störenden Einflüsse des Lithiums und Kaliums durch Umfällung. Hierzu löst man den Niederschlag in so viel Wasser, daß die Lösung 0,5—0,75 *mg* Na im Kubikzentimeter enthält, und fällt erneut in der beschriebenen Weise. R. Liegeois[2]) macht auf die Möglichkeit aufmerksam, mittels eines Kalium-Caesium-Wismutnitrit-Reagenses (Herstellungsvorschrift im Original) das Natrium als

$$9\ CsNO_2 \cdot 6\ NaNO_2 \cdot 5\ Bi(NO_2)_3$$

zu fällen und gravimetrisch, oxydimetrisch oder colorimetrisch zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Kaliums wurde schon vor einiger Zeit die Fällung mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin) vorgeschlagen[3]). J. Kielland[4]) veröffentlicht nunmehr Versuche über die colorimetrische Schnellbestimmung des Kaliums mittels des Dipikrylaminsalzes. Das ausgefällte Kaliumdipikrylaminat wird in Wasser gelöst und die Extinktion dieser Lösung mit dem Pulfrich-Photometer gemessen. 5 *ccm* der 1—7 *mg* K_2O enthaltenden neutralen oder schwach alkalischen Lösung, die frei von Ammoniumsalzen sein muß, werden in einem Zentrifugenglas mit 3, bei K_2O-Mengen über 5 *mg* mit 5 *ccm* der schwach alkalischen 0,1 n-Natriumdipikrylaminatlösung versetzt. Nach dem Zusatz des Reagenses wird mit einem Glasstab etwa ½ Min. lang gut gerührt und gerieben, der Niederschlag durch Zentrifugieren sedimentiert und die überstehende klare Flüssigkeit mit Hilfe einer Pasteur-Pipette bis nahe an die Oberfläche der Krystalle dekantiert. Die Innenwand des Glases wird abgespült, das Dipikrylaminat einschließlich Mutterlauge in Wasser gelöst und auf 250 *ccm* verdünnt. Genau 5 *ccm* werden herauspipettiert und wieder auf 250 *ccm* aufgefüllt. Die Extinktion dieser Lösung wird mit Filter S 43 bei 50 *mm* Schichtdicke gemessen. Für sehr genaue Bestimmungen ist,

[1]) W. D. Treadwell, Helv. Chim. Acta **5**, 732, 736 (1922); vgl. diese Ztschrft. **65**, 195, 197 (1924/25) u. **70**, 455 (1927); ferner L. A. Sarver und I. M. Kolthoff, Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2902 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 366 (1933). — [2]) Ing. Chimiste (Bruxelles) **21**, 169 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 948 (1938). — [3]) A. Winkel und H. Maas, vgl. diese Ztschrft. **109**, 274 (1937). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 220 (1938).

wie allgemein bei colorimetrischen Messungen, zu empfehlen, für den eigenen Apparat und die eigene Arbeitsweise selbst Eichkurven aufzunehmen. In Annäherung gilt: $mg\ K_2O = 4{,}65 \cdot E$ (E = Extinktion bei Filter S 43 und 5 *cm* Schichtdicke). Die Genauigkeit beträgt etwa 0,5%. Leider wird in der Arbeit nicht auf die unangenehme Eigenschaft des Dipikrylamins, gelegentlich zu Ekzemen Anlaß zu geben, hingewiesen.

S. Goy[1]) veröffentlicht Vorversuche, die im Laboratorium der Firma Carl Zeiss auf seine Veranlassung hin gemacht wurden, und nach denen es möglich erscheint, durch direkte Messung der Flammenhelligkeit mittels des Pulfrich-Photometers Kalium in Bodenauszügen, Pflanzenaschen usw. zu bestimmen, wenn man durch geeignete Filter die Linien der anderen Elemente (Na, Ca, Fe) ausschaltet. Nähere Angaben über Apparatur und Durchführung der Analysen werden noch nicht gemacht.

M. I. Ilmenew[2]) beschreibt die Bestimmung des Kaliums durch Titration als phosphormolybdänsaures Salz: Das trockene Kaliumsalz wird mit einer Lösung von Phosphormolybdänsäure behandelt, der Niederschlag abfiltriert, in titrierter Lauge gelöst und der Laugenüberschuß zurückgemessen. Der Fehler der angegebenen Beleganalyse beträgt —2,5%. Schwierigkeiten, die beim Aufschluß stark aluminiumhaltiger Silicate nach der Methode von J. Lawrence Smith auftreten, veranlaßten J. E. Gieseking und H. J. Snider[3]), als niedrig schmelzendes und im Überschuß nicht störendes Aufschlußmittel ein Gemisch von zwei Teilen Natriumcarbonat und einem Teil Lithiumcarbonat anzuwenden, das bei etwa 475° schmilzt und bei Temperaturen zwischen 500° und 600° die Silicate rasch aufschließt. Besondere Versuche zeigten, daß der Überschuß an Natrium- und Lithiumsalzen keinen ungünstigen Einfluß auf die Bestimmung des Kaliums als Hexanitritocobaltiat hat.

W. F. Wepritzkaja und M. L. Gurewitsch[4]) prüfen an mehreren Gesteinsarten die bekannten Methoden zur Bestimmung der Alkalien und geben an, daß die Methode von W. Pukall bessere Ergebnisse liefert als die von Berzelius oder Lawrence Smith. Bei der Pukallschen Arbeitsweise wird anstatt mit Calciumcarbonat-Ammoniumchlorid mit einer Mischung von Calciumoxyd und Calciumchlorid ($CaCl_2 . 2\ H_2O$) aufgeschlossen. Hiervon braucht man nur 1,5—2,5 *g* auf 1 *g* Silicat.

C. Mahr.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

O. Ripl.

Arsen. Eine Methode, welche die Bestimmung kleinster Arsenmengen in organischem Material gestattet und sich auch für Reihenanalysen eignen soll, wurde von K. Winterfeld, E. Dörle

[1]) Angew. Chem. **50**, 301 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1018 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 948 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 232 (1937). — [4]) Feuerfeste Mater. (russ.) **5**, 305 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1857 (1937).

und C. Rauch[1]) nach den Prinzipien bereits bekannter Methoden[2]) ausgearbeitet. Es ist nach dem Verfahren möglich, noch Arsengehalte von nur einigen Gamma exakt zu bestimmen. Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt mit dem Neumannschen Säuregemisch (konz. Salpeter- und Schwefelsäure) unter Verwendung von Zersetzungskolben aus arsenfreiem Glas oder Quarz. Das Arsen wird hierauf in einem einfachen Apparat mit Salzsäure als Trichlorid abdestilliert. Dieses wird mittels Zinks zu Arsenwasserstoff reduziert, den man dann in einer von den Verfassern hierfür besonders konstruierten Anordnung in eine Sublimatlösung übertreibt. Nach Einstellung auf einen bestimmten p_H-Wert mittels einer geeigneten Puffermischung und Zusatz von 0,005 n-Jodlösung wird der absorbierte Arsenwasserstoff direkt in der Vorlage titriert. Auch erhebliche Kupferbeimengungen können die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigen.

Bezüglich der Erfassung kleiner Arsenmengen in organischem Material auf biologischem Wege bemerkt S. Breiter[3]), daß mit Hilfe des Pilzes Penicillium brevicaule sich wohl ein qualitativer Nachweis, nicht aber eine brauchbare quantitative Bestimmung des Arsens ermöglichen läßt.

E. Kahane[4]) schlägt für die Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen vor, diese mit Perchlorsäure zu zersetzen. 0,2—0,4 *g* Substanz werden mit 5 *ccm* einer Mischung aus 70 Raumteilen konz. Schwefelsäure, 20 Raumteilen konz. Perchlorsäure und 10 Raumteilen konz. Salpetersäure zunächst vorsichtig erhitzt und dann gekocht, bis sich schließlich Schwefelsäuredämpfe entwickeln. Nach vollständiger Vertreibung der Perchlorsäure kocht man die erhaltene klare Lösung mit Hydrazinsulfat (nach der Methode von E. Schulek und P. v. Villecz[5]) und titriert nach S. György[6]) unter Zusatz von Kaliumbromid mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung.

F. Garelli und B. Carli[7]) verbrennen die organische Substanz zum Zweck der Arsenbestimmung in der calorimetrischen Bombe unter Verwendung von Quarztiegeln in Sauerstoff von 20—30 Atm. Druck. Der Inhalt der Bombe wird hierauf mit 2 n-Natronlauge und heißem Wasser ausgespült und mit konz. Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit verdünnter Salpetersäure auf, filtriert, versetzt mit Ammoniumcitrat und bringt schließlich das Arsen als Magnesiumpyroarsenat zur Wägung. Auch zur Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen läßt sich diese einfache und genaue Methode der genannten Verfasser[8]) mit Vorteil verwenden. Die gepulverte Substanz

[1]) Arch. der Pharm. **273**, 457 (1935). — [2]) Th. v. Fellenberg, Biochem. Ztschrft. **218**, 283 (1930); vgl. auch diese Ztschrft. **81**, 156 (1930). A. Hansen, Pharm. Zentralhalle **66**, 701 (1925). C. R. Smith, vgl. diese Ztschrft. **63**, 478 (1923). L. W. Strock, diese Ztschrft. **99**, 321 (1934). — [3]) Arch. Hyg. Bakteriol. **115**, 291 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 346 (1936). — [4]) Bull. Soc. Chim. de France [5] **1**, 190 (1934). — [5]) Diese Ztschrft. **76**, 81 (1929). — [6]) Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893). — [7]) Atti R. Accad. Sci. Torino **67**, 392 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3222 (1933). — [8]) Atti R. Accad. Sci. Torino **67**, 397 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3222 (1933).

wird hierbei unter Zusatz von Toluol oder Dekalin in der Bombe, in die man noch 10 *ccm* Wasser einfüllt, verbrannt. Das Reaktionsprodukt spült man ½ Stde. nach der Verbrennung mit heißer verdünnter Salpetersäure aus und verfährt im übrigen, wie für die Bestimmung von Arsen angegeben; der Phosphor wird als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

O. Ripl.

Chlor und Brom in organischen Verbindungen können, wie F. Garelli und B. Saladini[1]) berichten, ebenfalls mittels der calorimetrischen Bombe bestimmt werden. Man verbrennt die Substanz unter Zusatz von Dekalin und in Gegenwart von Ammoniak, läßt nach einiger Zeit die Gase entweichen und titriert in der mit destilliertem Wasser übergespülten Lösung das Halogen nach Volhard. O. Ripl.

Quecksilber kann in organischen Verbindungen bestimmt werden, wenn man diese nach der Angabe von C. V. Bordeianu[2]) mit Kaliumpermanganat und konzentrierter oder rauchender Salpetersäure unter späterem Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oxydiert. Der Aufschluß der Substanz wird vervollständigt, indem man nach Erwärmen der verdünnten Lösung vorsichtig mit 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung behandelt, bis die Lösung klar und farblos wird. Der Überschuß an Wasserstoffperoxyd wird durch etwas verdünnte Permanganatlösung entfernt und die Bestimmung des Quecksilbers nach dem Verfahren von E. Votoček[3]) oder auf rhodanometrischem Wege durchgeführt.

O. Ripl.

Stickstoff. Mit einer Halbmikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen haben sich C. F. H. Allen und D. M. Young[4]) beschäftigt. Sie zeigen die Brauchbarkeit einer Halbmikromethode nach dem Prinzip von Dumas an Hand verschiedener Analysenbeispiele und weisen auf die Notwendigkeit der Darstellung möglichst reinen Kohlendioxyds hin.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs in halogenhaltigen organischen Verbindungen nach der Hydriermethode können Fehler dadurch eintreten, daß Halogenverbindungen Katalysatorvergiftungen bewirken. H. Ter Meulen und H. J. Ravenswaay[5]) haben gefunden, daß dies vermieden wird, wenn man in das Verbrennungsrohr eine kleine Menge Natronkalk vor die Nickel-Asbestschicht einführt. O. Ripl.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. W. Dehio. O. Ripl.

Untersuchung von Fetten und Tran. Mit der maßanalytischen Bestimmung von Wasser in Fetten, Butter und Margarine

[1]) Atti R. Accad. Sci. Torino **66**, 406 (1930); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2870 (1932). — [2]) Ann. Sci. Univ. Jassy **20**, 129 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3270 (1935). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **60**, 417 (1921). — [4]) Canad. Journ. Res. **14**, B. 216 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 140 (1937). — [5]) Chem. Weekbl. **33**, 248 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 142 (1936).

haben sich H. P. Kaufmann und S. Funke[1]) befaßt. Die Verfasser halten die von K. Fischer[2]) angegebene Methode für eine große Erleichterung. Das Verfahren gestattet schnelle, einfache und genaue Bestimmung des Wassers. Ein Nachteil ist die Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit und die schwierige Erkennung des Endpunktes der Reaktion. Die Verfasser haben die Methode etwas abgeändert und empfehlen sie in folgender Form: 20—50 *g* Öl werden in der halben Menge Dekalin gelöst; die Lösung wird mit 25 *ccm* 100%igem Methylalkohol in einem Scheidetrichter kräftig geschüttelt. Nach Trennung der Schichten läßt man die Dekalinlösung ab und pipettiert von der Methylalkoholschicht 20 *ccm* ($^4/_5$ der Einwage) in einen Erlenmeyerkolben und titriert mit einer Lösung von Jod, Schwefeldioxyd und Pyridin in absolutem Methylalkohol bis zur bleibenden Jodfärbung. Die Bestimmung des Wassers beruht danach auf folgender Reaktion zwischen Jod, Schwefeldioxyd und Wasser:

$$J_2 + SO_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Das Pyridin bindet die sich bildenden Säuren. — Die Titrierlösung wird in folgender Weise bereitet: 254 *g* Jod werden in 5 *l* absolutem Methylalkohol gelöst, dann gibt man 790 *g* Pyridin zu und leitet unter Kühlung 192 *g* Schwefeldioxyd aus einer Bombe ein. Zur Titerstellung titriert man 10 *ccm* absoluten Methylalkohol. Dann setzt man dem Methylalkohol 1% Wasser zu und titriert wieder. Die Differenz beider Titrationen gibt an, wieviel Kubikzentimeter der Jodlösung der angewendeten Wassermenge entsprechen. — Da diese Methode sich nicht für Seife eignet, haben die gleichen Verfasser in einer zweiten Arbeit[3]) eine weitere Methode ausgearbeitet, die auf folgender Überlegung beruht: Eine Lösung von Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff oder Toluol bringt man zu der zu untersuchenden Substanz, die man vorher mit 5 *ccm* Pyridin versetzt hat. Während 10 Min. läßt man das vorhandene Wasser oder die Hydroxylverbindungen mit dem Acetylchlorid reagieren. Das nicht verbrauchte Acetylchlorid zersetzt man durch Zugabe von frisch destilliertem Anilin. Die gesamten dabei frei werdenden Säuren werden mit Kalilauge bestimmten Titers titriert. Arbeitsvorschrift: 20—40 *g* Öl werden in einer Schlifflasche auf 0,05 *g* genau abgewogen. Man setzt dann aus einer Bürette 5 *ccm* Pyridin und weiterhin aus einer automatischen Bürette 10 *ccm* 0,5 n-Acetylchloridlösung in Tetrachlorkohlenstoff zu, wobei im letzten Falle die Spitze der Bürette kurz in das Öl eintaucht. Man schüttelt kräftig und setzt nach $^1/_4$ - $^1/_2$ Stde. 5 *ccm* Anilin zu und schüttelt wiederum. Nach 10 Min. titriert man unter Zusatz von Phenolphthalein mit 0,25 n-Kalilauge, von der 1 *ccm* 4,5 *mg* Wasser entspricht. Der Säuregehalt des Öles ist gesondert zu bestimmen und vom Verbrauch abzuziehen. Außerdem ist ein Blindversuch anzustellen. Der Prozentgehalt an Wasser berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\%\,H_2O = \frac{(\text{Hauptversuch} - \text{Blindversuch}) \times \text{Faktor}}{\text{Einwage} \times 10}$$

[1]) Fette u. Seifen **44**, 345 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 287 (1936). — [3]) Fette u. Seifen **44**, 386 (1937).

Die Methode eignet sich auch für Seifen und Salben. Die Verfasser weisen auf die große Bedeutung des Wassers für die Haltbarkeit von Speisefetten hin.

C. Zäch[1]) hat die von W. Leithe[2]) angegebenen Methoden zur Bestimmung des Fettes in Lebensmitteln mit Hilfe des Refraktometers einer Nachprüfung unterzogen, und zwar zunächst an Käse und Schokolade. Nach Ansicht des Verfassers gibt das Verfahren bei exaktem Arbeiten gute Werte, wenn auch die Genauigkeit der gravimetrischen Methode nicht ganz erreicht wird. Das Verfahren eignet sich besonders für Serienuntersuchungen.

E. D. G. Frahm und D. R. Koolhaas[3]) haben refraktometrische Ölbestimmungen an Aleurites-Samen durchgeführt. Sie bedienten sich gleichfalls der Methode von W. Leithe[2]), die etwas abgeändert wurde: 2 *g* der zerkleinerten Probe wurden 2 Min. lang mit der doppelten Menge Seesand kräftig vermahlen und darauf mit 4,500 *g* α-Bromnaphthalin von bekannter Dichte und bekanntem Brechungsexponenten 3—5 Min. weiter verrieben. Man saugt dann klar ab und mißt bei etwa 25° im Refraktometer von Abbe. Den Brechungsindex des Öles, das mittels Mikropresse ausgepreßt wird, bestimmt man gesondert. Die Ergebnisse werden auf 25° umgerechnet (Temperaturkoeffizient des Öles 0,00040, des Bromnaphthalins 0,00046 und der Lösung 0,00045 für 1 Grad). Der Ölgehalt wird dann nach der Mischungsregel unter Zugrundelegung einer Dichte von $d\,\frac{27{,}5^0}{27{,}5^0} = 0{,}933$ für die verschiedenen Öle ausgerechnet.

S. Sabetay und Y. R. Naves[4]) machen darauf aufmerksam, daß bei der Feststellung der Dien-Zahl vor allem primäre Alkohole eine Fehlerquelle darstellen, da diese Alkohole auch mit Maleinsäureanhydrid reagieren, was besonders bei der Ermittelung der Dien-Zahlen von ätherischen Ölen zu beachten ist.

Mit der Dienometrie und der Dien-Zahl hat sich H. P. Kaufmann[5]) eingehend befaßt. Der Verfasser weist den Versuch von D. A. Ellis und R. A. Jonas[6]), die Dien-Zahl durch eine Maleinsäure-Anhydridzahl zu ersetzen, zurück. Eine Bestimmung der Dien-Zahl auf jodometrischem Wege beschreiben H. P. Kaufmann, J. Baltes und H. Büter[7]). Erforderliche Reagenzien: Maleinsäureanhydrid (zweimal im Vakuum destilliert), Benzol, Toluol oder Xylol puriss., Kaliumjodid, Kaliumjodat puriss., 0,5%ige Stärkelösung. Herstellung der Maleinsäureanhydridlösung: 9,8016 *g* werden zu 1 *l* des betreffenden Lösungsmittels gelöst. In 10 *ccm* stellt man den Titer fest, indem man sie in einer 250 *ccm*-Glasstöpselflasche mit 15 *ccm* 4%iger Kaliumjodatlösung, 15 *ccm*

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 1 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 91 (1935); **71**, 33 (1936); vgl. diese Ztschrft. **108**, 300 (1937). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 395 (1938). — [4]) Bull. Soc. Chim. de France (5) **4**, 2105 (1937). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 900 (1937). — [6]) Analyst **61**, 812 (1936). — [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 903 (1937).

24%iger Kaliumjodidlösung und 25 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung versetzt. Während 2 Stdn. schüttelt man öfters um, läßt dann 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung zufließen und titriert mit Thiosulfat zurück. Die eigentliche Bestimmung kann nach zwei verschiedenen Verfahren ausgeführt werden:

a) In Ampullen: In 12 *mm* lange und 6,5 *mm* breite (äußerer Durchmesser) einseitig zugeschmolzene Röhrchen wägt man 0,1—0,15 *g* Fettsäure ein und bringt die Röhrchen dann in Ampullen aus Jenaer Glas (20 *cm* Inhalt, Hals 10 *cm*, Durchmesser 8 *mm*) und setzt 10 *ccm* Maleinsäureanhydridlösung zu. Nach dem Zuschmelzen werden die Ampullen in einem mit Glycerin gefüllten Thermostaten 20 Stdn. auf 100° erhitzt. Dann kühlt man ab, spült den Inhalt mit 20 *ccm* Benzol und 20—30 *ccm* Wasser in einen 250 *ccm*-Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel und titriert wie beim Blindversuch.

b) Am Rückflußkühler: Die in einem 250 *ccm*-Kolben abgewogene Fettmenge wird mit 10 *ccm* einer 0,1 m-Lösung von Maleinsäureanhydrid in Toluol versetzt. Ein Liebigkühler von 40—50 *cm* Länge wird dann als Rückflußkühler mittels eines Schliffes, den man mit indifferentem Paraffinöl eingefettet hat, aufgesetzt. 15 Stdn. hält man in gelindem Sieden. Zum Vermeiden des Stoßens werden einige Siedesteinchen zugesetzt. Dann spült man den Kühler mit 20 *ccm* Toluol und 20 *ccm* Wasser aus, nimmt jetzt erst den Kolben ab und titriert wie unter a). Bedeutet e die Einwage in Gramm, a die verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Thiosulfatlösung für den Blindversuch, b die verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Thiosulfatlösung für den Hauptversuch, so berechnet sich die Dien-Zahl nach der Gleichung:

$$\text{Dien-Zahl} = 1{,}269 \times (a - b) \cdot \frac{1}{e}.$$

Mit anderen Worten: Die verbrauchten Kubikzentimeter Lösung werden auf Jod bezogen. Die Dien-Zahl ist ein Mittel, den Prozentgehalt der Öle an Säuren mit konjugierten Doppelbindungen festzulegen. Man erhält also durch die Dien-Zahl darüber Aufschluß, ob sich ein Öl als Anstrichmittel eignet. Sie gestattet ferner Einblicke in die Feinstruktur der Fette. — Weiterhin haben sich H. P. Kaufmann, J. Baltes und F. Joseph[1]) mit der Dien-Zahl ätherischer Öle befaßt. So gelang es den Verfassern, im Bay-Öl den Gehalt an Myocen und Phellandren auf 24,6% festzulegen.

Mit meso- und mikro-analytischen Methoden zur Bestimmung der Jodzahl und der Dien-Zahl haben sich H. P. Kaufmann und L. Hartweg[2]) befaßt. Unter mesoanalytischen Methoden werden Halbmikroverfahren verstanden. Für die Jodzahl wird folgende Vorschrift gegeben: 0,01—0,015 *g* Fett werden mit 2 *ccm* Chloroform im Jodzahlkolben gelöst. Dann läßt man aus einer Derona-Bürette[3]) 5 *ccm* 0,1 n-Bromlösung (0,1 n-Lösung in Methylalkohol, gesättigt mit trockenem Natriumbromid) zufließen, wobei auf das Nachlaufen genau zu achten ist. Bei Jodzahlen

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 908 (1937). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 2554 (1937). — [3]) Hersteller: Dr. Rohrbeck, Nachfolger, Berlin.

bis 110 folgt ein Umschwenken von 1 Min., bei höheren Jodzahlen von 5—15 Min. Man setzt dann in einem Guß 3 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,05 n-Thiosulfatlösung zurück. Weiterhin ist ein Blindversuch auszuführen. Zur Bestimmung der Mikro-Dienzahl wird das Fett auf der Mikrowaage abgewogen und in Ampullen von 10 *ccm* Inhalt mit 10 *ccm* einer 0,2 n-Lösung von Maleinsäureanhydrid in Toluol behandelt. Nach dem Zuschmelzen erhitzt man 2 Stdn. auf 130°. Erforderlich ist sehr exaktes Arbeiten.

Eine Methode zur Bestimmung der Hydroxylzahl mittels Acetylchlorids und Pyridins beschreiben H. P. Kaufmann und S. Funke[1]). Danach wird die zu untersuchende Substanz in einen 100 *ccm*-Rundkolben eingewogen. Die Einwage ist so zu wählen, daß ein Mindestüberschuß an Acetylchlorid von 100% vorhanden ist. Man löst die Substanz in 5 *ccm* trockenem Pyridin und gibt aus einer Derona-Bürette 5 *ccm* einer 1—1,5 m-Acetylchloridlösung zu, indem man die Büttenspitze eintaucht. Von der Additionsverbindung aus Pyridin und Acetylchlorid darf nichts an der Bürette hängen bleiben. Man verschließt mit einem Gummistopfen und erhitzt unter Umschütteln 5 Min. bei 65—70° im Wasserbad. Nach dem Abkühlen setzt man 10 *ccm* Wasser zu, schüttelt um, erhitzt 5 Min. mit Steigrohr zum Sieden, kühlt ab, spült das Steigrohr mit Wasser sorgfältig nach und titriert die Mischung nach Zusatz von Phenolphthalein mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge. Nebenher ist die Säurezahl des Öles zu bestimmen. Die Hydroxylzahl ergibt sich aus nachstehender Gleichung:

$$\text{OH-Zahl} = \frac{(\text{Blindversuch} - \text{Hauptversuch}) \cdot 28{,}055}{\text{Einwage}} + \text{Säurezahl}.$$

Ilse Antener[2]) teilt eine Reihe von Farbreaktionen der Ketone und Aldehyde mit m-Dinitrobenzol mit, die sich zum Nachweis der Ranzigkeit von Fetten und Ölen eignen.

A. Ketone 1. Einfache Ketone: 0,1 *ccm* Aceton + 0,5 *ccm* 2%ige m-Dinitrobenzollösung + 0,1 *ccm* 10%ige Natronlauge. Es entsteht eine rotviolette Färbung, die nach einigen Minuten in Rot und nach 10 Min. in Braun umschlägt. In derselben Weise reagieren Methyl-äthyl- und Methyl-nonylketon. 2. Diketone (z. B. Diacetyl). Man verwendet hier nur 0,05 *ccm* 2%ige m-Dinitrobenzollösung. Es entsteht eine rote Färbung, die nach 5 Min. in Braun übergeht. 3. Oxyketone (z. B. Acetylmethylcarbinol) reagieren wie einfache Ketone. Lävulose, Maltose, Galactose, Lactose, Sorbose liefern eine positive Reaktion; Rohrzucker reagiert nicht.

B. Aldehyde. 1. Einfache Aldehyde: Formaldehyd und Benzaldehyd reagieren mit Dinitrobenzol und Natronlauge erst in der Hitze. Acetaldehyd und Nonylaldehyd liefern violette Reaktion, Salicylaldehyd gibt Gelbfärbung. 2. Ungesättigte Aldehyde: Acrolein reagiert mit violettroter Farbe. — Oxyaldehyde wie Glucose, Arabinose und Xylose zeigen violette Farbe. Für den Nachweis der Ranzigkeit von Speisefetten und

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 2549 (1937). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 305 (1937).

Ölen geht man wie folgt vor: 10 *g* Fett werden mit 120 *ccm* Wasser und einigen Siedesteinchen destilliert (30 *ccm* Destillat). Das Destillat wird mit 10 *ccm* Äther ausgeschüttelt, die Äthermenge abgetrennt und mit 2 *ccm* alkoholischer 2%iger m-Dinitrobenzollösung sowie 1 *ccm* Natronlauge (10%ig) versetzt. Violette oder rote Töne zeigen Ranzigkeit an. Da Diacetyl und Acetylmethylcarbinol gleichfalls positive Reaktionen geben, muß bei Butterfett wie folgt gearbeitet werden: 10 *g* Butterfett werden mit 10 *ccm* Eisenchloridlösung (50%), 120 *ccm* Wasser und Siedesteinchen versetzt; aus der Mischung werden 30 *ccm* abdestilliert. Das Destillat schüttelt man im Scheidetrichter mit 0,25—0,3 *g* Natriumhydroxyd. Die entstehende braune Farbe rührt vom Xylolchinon her, das aus Diacetyl entstanden ist. Man versetzt nunmehr mit Äther und verfährt weiter wie bei den anderen Fetten.

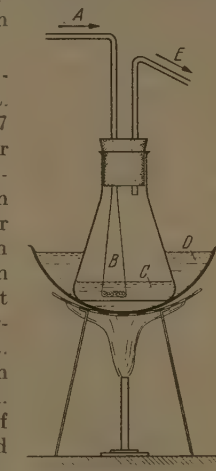


Abb. 67.
A = Wasserdampfstrom,
B = Einleitungsrohr,
C = Butterprobe,
D = Chlorcalciumbad,
E = Anschluß an den Kühler.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Diacetyl in Butter berichten R. Dehove und L. Dessirier[1]). In dem in Abb. 67 dargestellten Apparat unterwirft man 50 *g* Butter der Wasserdampfdestillation, wobei als Erhitzungsquelle ein Chlorcalciumbad verwendet wird. Man fängt 15 *ccm* Destillat auf, das man vorsichtshalber in 5 *ccm* Wasser hineindestilliert; somit hat man zum Schluß der Destillation ein Gesamtvolumen des Destillates von 20 *ccm*. Diese 20 *ccm* Destillat werden mit 1 *ccm* 10%igem Hydroxylaminchlorhydrat und dann mit 2 *ccm* n-Lauge versetzt. Man schüttelt 1 Min. und gibt 1 *ccm* einer 0,2%igen Nickelsulfatlösung sowie 0,6 *ccm* n-Essigsäure zu. Hierauf dampft man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand wird dreimal mit etwa 2 *ccm* Chloroform aufgenommen, filtriert und mit wenig Chloroform ausgewaschen. Die vereinigten Chloroformauszüge werden in einer kleinen Porzellanschale mit weißem Grunde auf dem Wasserbad eingedampft. In gleicher Weise wird eine Reihe von Vergleichsversuchen behandelt, bei denen man von bekannten Diacetylmengen ausgeht (0,05 *mg*, 0,10 *mg*, 0,15 *mg*, 0,45 *mg*, 0,50 *mg*). Die auf dem weißen Boden der verwendeten Schalen entstehenden, von Nickeldimethylglyoxim herrührenden roten Färbungen werden mit der Farbe des eigentlichen Versuches verglichen. — Die Verfasser fanden ferner, daß Spuren von Diacetyl in schwefelsaurer Lösung eine intensive Färbung mit Brenzcatechin und Resorcin liefern, auf die sie ein Bestimmungsverfahren zu gründen beabsichtigen.

Eine Vereinfachung der betrieblichen Verseifungszahlbestimmung schlägt J. Hübscher[2]) vor. Der Verfasser geht so vor,

[1]) Ann. falsific. **30**, 288 (1937). — [2]) Seifensiederzeitung **64**, 315 (1937).

daß 8—10 *g* Fett auf einer Apothekenwaage abgewogen und in ein weithalsiges Erlenmeyerkölbchen gebracht werden. Für jedes Gramm des in Arbeit genommenen Fettes gibt man 8,0 *g* Kalilauge (10° Bé) und weiterhin 40—50 *ccm* 95—96%igen Alkohol sowie einige Tropfen alkoholische 1%ige Phenolphthaleinlösung zu. Nach Zusatz einiger Siedesteinchen und nach Aufsetzen eines Kühlrohres (1 *m* lang, 1 *cm* breit) hält man 40—50 Min. im Sieden. Dann läßt man 5 Min. abkühlen und titriert nach nochmaligem Phenolphthaleinzusatz mit 0,5 n-Säure zurück.

W. P. Walters, M. M. Muers und E. B. Anderson[1]) empfehlen eine Abänderung der Kreis-Reaktion[2]). Die Abänderung besteht darin, daß an Stelle der konz. Salzsäure eine Lösung von Trichloressigsäure in Amylacetat verwendet wird. Arbeitsvorschrift: 3 *g* geschmolzenes Fett oder Öl werden in einer Reagensröhre mit 1 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von Phloroglucin in Amylacetat versetzt; die Mischung wird 1 Min. lang kräftig geschüttelt. Danach fügt man 2 *ccm* Trichloressigsäure (x *g* Säure in 0,382 . x *ccm* Amylacetat) zu und erhitzt unter Rühren 15 Min. bei 45°. Man verdünnt danach mit 10 *ccm* einer eiskalten Lösung von einem Teil obiger Trichloressigsäurelösung und zwei Teilen Amylacetat. Hierauf mißt man die Farbe im Stufenphotometer gegen eine Blindprobe.

Eine neue Probe auf Verdorbenheit von Fetten beschreibt O. Frehden[3]). Die Probe stellt eine Prüfung auf Peroxyde dar. Sie wird in folgender Weise durchgeführt: Einen Tropfen eines 2,7-Diaminofluorenreagenses (100 *mg* 2,7-Diaminofluoren + 5 *mg* Hämin in 5 *ccm* Eisessig, frisch bereiten) bringt man auf ein Tüpfelpapier und gibt dazu etwas von der zu prüfenden Substanz. Bei Gegenwart von Peroxyden färbt sich der Fleck mehr oder weniger blau. Die Kreis-Reaktion[2]) führt der Verfasser in der Weise aus, daß er Fett und konz. Salzsäure in einen Mikrotiegel bringt, umrührt und mit Filtrierpapier bedeckt, das man mit einer alkoholischen 0,1%igen Phloroglucinlösung und einigen Tropfen 20%iger Salzsäure betupft hat. Epihydrinaldehyd zeigt sich durch Rotfärbung an. Mitunter ist gelindes Erwärmen auf höchstens 40° vorteilhaft. Als weitere Prüfung auf Ranzigkeit empfiehlt der Verfasser den Nachweis mit sym. Diphenylcarbazid. Auf ein Tüpfelpapier bringt man 1 Tropfen einer Lösung von 0,5 *g* sym. Diphenylcarbazid in 100 *ccm* Tetrachloräthan. Diese Lösung ist vorher zu erhitzen und zu filtrieren. Auf das Tüpfelpapier bringt man weiter etwas von der Fettlösung. Rotfärbung zeigt Oxyfettsäuren an.

Einen Beitrag zur Bestimmung von Nickelspuren in gehärteten Fetten hat A. Torricelli[4]) geliefert. Empfohlen werden ein qualitativer Nachweis und eine quantitative Bestimmung von Nickelspuren. 1. Nachweis: 25 *g* Fett werden in einem Erlenmeyerkolben $^1/_2$ Stde. auf dem siedenden Wasserbad mit dem gleichen Volumen 25%iger

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **57**, 53 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 237 (1905). — [3]) Mikrochim. Acta **2**, 214 (1937). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 36 (1937).

Salzsäure behandelt. Öfteres Umrühren ist notwendig. Nach Trennung der Schichten läßt man erkalten. Die salzsaure Lösung wird durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und der Fettrückstand wiederholt ausgewaschen. Das gesamte salzsaure Filtrat wird auf 100 *ccm* aufgefüllt. 12 *ccm*, entsprechend 3 *g* Fett, werden auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 6 *ccm* destilliertem Wasser wieder aufgelöst. Diese Lösung wird in dem in Abb. 68 wiedergegebenen Apparat in folgender Weise mit Papier eingedunstet. In das graduierte Rohr T (Durchmesser 7 *mm*, Gradskala 25—30 *cm*) saugt man 5 *ccm* der Lösung auf. Man stellt dann die Röhre senkrecht auf ein in einer Porzellanschale S befindliches rundes Filtrierpapier P von 20 *mm* Durchmesser. Die Porzellanschale wird auf dem Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit verdunstet in dem Filter, das jedoch durch die gewählte Anordnung stets feucht gehalten wird. Sobald 2 *ccm* der Lösung verdampft sind, nimmt man vom Wasserbad und gibt auf das trockene Filter 1 Tropfen einer alkoholischen 1%igen Dimethylglyoximlösung. Wenn der Alkohol verdunstet ist, läßt man 1 Tropfen Ammoniaklösung auftropfen. Ein roter Rand oder Ring zeigt Nickel an. Erhält man keine Färbung, so ist Nickel nur in Spuren unter 0,2 *mg* je Kilogramm enthalten. Ist die Reaktion positiv, so wiederholt man den Versuch mit kleineren Lösungsmengen.

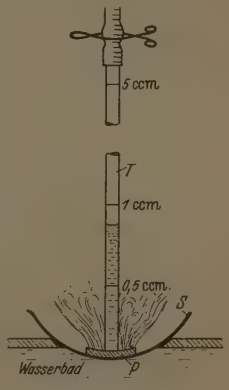


Abb. 68.
T = graduiertes Rohr,
S = Porzellanschale,
P = Papierfilter.

2. Colorimetrische Nickelschnellbestimmung. Man verwendet hierzu den Rest der unter 1. erhaltenen salzsauren Lösung. In Porzellanschalen von 5—6 *ccm* Durchmesser dampft man 4, 20 und 40 *ccm* der salzsauren Lösung zur Trockne. Sollte der Rückstand gefärbt sein, so entfernt man die störende Färbung mit Äther. Behandlung mit Tierkohle ist ungeeignet, da sie Nickel adsorbiert. Zu den Rückständen in den drei Schalen gibt man möglichst wenig Wasser, wäscht die Wandung der Schalen rein und verdampft wieder. Man reduziert das Flüssigkeitsvolumen in den drei Fällen so weit, daß es gerade genügt, um ein kleines Rundfilter (20 *mm* Durchmesser) zu tränken, das mit Dimethylglyoximreagens sensibilisiert ist (1%ige Dimethylglyoximlösung in 95%igem Alkohol). Der Durchmesser des Tropfens soll am Grunde der Schale 1 *cm* nicht übersteigen. Er soll halb so groß sein wie derjenige des Reagenspapieres. Das Filter legt man dann auf den Tropfen in der Schale derart, daß eine gleichmäßige Imprägnierung erfolgt. Man taucht dann einen am Ende plattgedrückten Glasstab in Ammoniak und berührt damit das runde Filter gleichmäßig, worauf bei Anwesenheit von Nickel eine Rotfärbung entsteht. In ähnlicher Weise werden Vergleichsfilter mit 0,001, 0,0025, 0,005, 0,0075 und 0,01 *mg* Nickel bereitet. Durch Vergleich läßt sich der Nickelgehalt abschätzen. — Nach Ansicht des

Verfassers ist als höchstzulässige Nickelmenge 1,0 *mg* im Kilogramm anzusehen.

Mit dem Nachweis und der schnellen Bestimmung von Blei in Speiseölen haben sich Vizern und Guillot[1]) befaßt. Empfohlen wird folgende Methode: 50 *g* Öl werden in einem 500 *ccm*-Kolben in 200 *ccm* Petroläther gelöst, dem man 1 *ccm* Essigsäure zugesetzt hat. Man erhitzt $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen gibt man die Lösung in ein Sedimentierglas, setzt 5 *ccm* 50%igen Alkohol zu und rührt 1 Min. lang kräftig um. Nach dem Absitzen trennt man die wäßrig-alkoholische Schicht ab und filtriert sie durch ein feuchtes Filter. Man behandelt in derselben Weise noch dreimal mit 50%igem Alkohol. Die vereinigten wäßrig-alkoholischen Filtrate, deren Volumen etwa 20 *ccm* beträgt, werden gegen in derselben Weise bereitete Bleivergleichslösungen von bekanntem Gehalt in der üblichen Weise colorimetriert.

H. Werner und H. Schmalfuß[2]) nehmen zur Bewertung von Lebertran-Emulsionen Stellung. Die Verfasser empfehlen ein sicheres Verfahren zur Fettbestimmung in Emulsionen: 15 *g* Emulsion werden mit 40 *g* wasserfrei geglühtem, erkaltetem Natriumsulfat gleichmäßig verrührt. Nach 1 Stde. bringt man die Masse quantitativ in eine Soxhlethülse und extrahiert 6 Stdn. mit reichlich Petroläther. Man erhitzt den mit einigen Siedesteinen beschickten Kolben derart, daß sich das Natriumsulfat auch nicht teilweise verflüssigt und der Petroläther in der Stunde etwa 20mal abläuft. Man verdampft dann den Petroläther im Wasserbad und vertreibt den Rest durch Stickstoff. 3 *l* Gas entfernen bei 60° den Petroläther-Rest in 15 Min. Die Gewichtszunahme des Kolbens ist als Tran anzusprechen. In dieser Tranmenge lassen sich die Kennzahlen einwandfrei ermitteln. — Für den Farbnachweis von Lebertran wird folgende Arbeitsvorschrift gegeben: 0,06 *ccm* Tran, in 2 *ccm* Chloroform gelöst, gibt man zu einer Mischung von 0,06 *ccm* konz. Schwefelsäure und 2 *ccm* Chloroform und schüttelt gut um. Die Mischung färbt sich zunächst schön blau, nach 10 Sek. für etwa 1 Min. veilchenblau, schließlich braun, sofern Lebertran vorhanden ist. Waltran gibt die Reaktion nicht. — Wurden Lebertran-Emulsionen in Gegenwart von Luft hergestellt, so sank der Gehalt an Vitamin A auf ein Zehntel. Der Gehalt an Vitamin D blieb dabei unvermindert.

Mit der Tortelli-Jaffé-Reaktion zum Nachweis des Trans hat sich R. Wait[3]) befaßt. Den gegen diese Reaktion erhobenen Einwand, sie sei unsicher, erklärt der Verfasser dadurch, daß die Reaktion beim Altern der Trane schwindet. Was den weiteren Vorwurf nicht genügender Spezifität angeht, so konnte der Verfasser bei einer großen Anzahl von Pflanzenölen im Gegensatz zu Beobachtungen anderer Forscher keine positive Reaktion feststellen. — Frischer Waltran liefert eine violette oder blaue Färbung; nach längerer Aufbewahrung des Tranes tritt Grünfärbung auf. Haitran zeigt eine rote, Delphintran eine grüne,

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **19**, 258 (1937). — [2]) Fette u. Seifen **44**, 348 (1937). — [3]) Pharm. Zentralhalle **78**, 469 (1937).

Robbentran eine grüngraue Färbung. Oleum jecoris aselli latviense und importiertes Dorschleberöl zeigen grüne Färbung. Mit Sicherheit lassen sich in anderen Ölen noch 25% Waltran, 3% Haitran, 10% Delphintran und 45% Robbentran nachweisen. Diese Werte beziehen sich auf frische Trane. Die Intensität der Tranfärbungen nimmt mit der Zeit ab und verschwindet zuletzt ganz. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann gesteigert werden, wenn man den Eisessig durch Ameisensäure ersetzt. Zweckmäßig geht man so vor, daß man Ameisensäure mit Chloroform ausschüttelt und dieses Chloroform zur Ausführung der Reaktion verwendet. Zahlreiche Fette von Landtieren lieferten keine positive Tortelli-Jaffé-Reaktion, dagegen gleicht die Reaktion bei Menschenfett der beim Haitran erhaltenen Färbung. R. Strohecker.

Untersuchung von Kakao und Kakaoprodukten. Über die Bestimmung von Tannin in Kakaokernen berichtet D. W. Duthie[1]). Nach einigen Vorversuchen wurden folgende Verfahren ausgearbeitet: 1. Extraktion: 25 *g* frische oder fermentierte Kerne werden zerkleinert und über Nacht mit 200 *ccm* kaltem, 40%igem Aceton behandelt. Man filtriert dann mittels Büchnertrichters durch ein Kieselgurfilter. Der Rückstand wird mit 20 *ccm* 40%igem Aceton ausgewaschen. Das Filtrat bringt man mit Wasser auf 250 *ccm*. 2. Cinchoninfällung: Dreimal 25 *ccm* des Extraktes werden mit je 150 *ccm* gesättigter Cinchoninsulfatlösung versetzt. Nach 5 Stdn. dekantiert man durch einen mit Asbest gefüllten Goochtiegel, der vorher mit halbgesättigter Cinchoninsulfatlösung ausgewaschen, bei 104° getrocknet und dann gewogen worden ist. Der auf den Tiegel gebrachte Gerbstoffniederschlag wird in gleicher Weise mit halbgesättigter Cinchoninsulfatlösung ausgewaschen, im Schwefelsäureexsiccator über Nacht aufbewahrt und schließlich bei 104° getrocknet und dann gewogen. Das Ergebnis der Wägung, multipliziert mit dem Faktor 0,534, liefert die Tanninmenge. 3. Stiasny-Reaktion: Zweimal 25 *ccm* des Extraktes werden in einem Erlenmeyerkolben mit je 25 *ccm* Wasser und je 25 *ccm* Salzsäure-Formalin-Reagens (100 *ccm* konz. Salzsäure + 100 *ccm* Wasser + 150 *ccm* 40%iger Formaldehyd) versetzt. Die Mischung wird am Rückflußkühler (Luftkühler) 1 Stde. gekocht. Dann wird der Niederschlag auf einen Asbest-Goochtiegel gebracht. Der Tiegel wird bei 104° getrocknet und dann gewogen. Es wurde ferner gefunden, daß das Filtrat der Cinchoninfällung noch eine Stiasny-Reaktion liefert, die von Catechin und ähnlichen Phenolkomplexen herrührt, was daraus geschlossen wurde, daß der Betrag bei fermentiertem Kakao an Stiasny-Verbindungen in dem Filtrat der Cinchoninfällung abnimmt. Die Summe aus Tanningehalt der Cinchoninfällung und aus der nach Stiasny erhaltenen Tanninmenge des Filtrates der Cinchoninfällung ergab etwa den gleichen Wert wie die Stiasny-Reaktion in dem 40%igen Acetonauszug frischer oder fermentierter Kakaobohnen.

Zur Vereinheitlichung der Untersuchungsverfahren für

[1]) Analyst **63**, 27 (1938).

Kakaoerzeugnisse schlagen F. Härtel und J. Sölling[1]) folgende Methode vor: 1. Vorbereitung des Untersuchungsmaterials. Gute Mischung ist in allen Fällen notwendig. Von Milch- und Sahneschokoladen wird eine hinreichend große Probe geraspelt und dann gut gemischt. Für die Untersuchung von Schokoladen benötigt man wenigstens eine 100 *g*-Tafel. 2. Wasserbestimmung. 5 *g* Substanz werden mit 20 *g* gewaschenem und geglühtem Sand gemischt und bei 102—105° bis zur Gewichtskonstanz (etwa 4 Stdn.) getrocknet. Für die Durchführung der Bestimmung geeignet sind Wägegläschen mit übergreifendem Deckel oder Nickelgefäße. In das Gefäß gibt man einen Glasstab, mit dem man umrührt und der mitgewogen wird. 3. Mineralstoffe. 5 *g* Substanz werden bei niederer Temperatur in einer Platinschale auf einem Asbestteller mit Ausschnitt verascht. Unter Umständen wird mit Wasser ausgezogen. 4. Alkalität der Asche. Die Asche wird mit siedendem Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und mit etwa 20 *ccm* 0,25 n-Salzsäure einige Minuten vorsichtig gekocht. Nach dem Erkalten wird gegen Methylorange und 0,25 n-Lauge auf Nelkenfarbe titriert (Methylorange-Alkalität = a). Dann titriert man weiter bis auf Phenolphthalein-Umschlag (Phenolphthalein-Alkalität = b). Zu der Flüssigkeit setzt man 50 *ccm* gegen Phenolphthalein neutralisierter 40%iger Chlorcalciumlösung, kocht auf und titriert nach dem Erkalten mit 0,25 n-Lauge auf deutlich Rot. Die bis hierher zurücktitrierte Laugenmenge wird von der anfänglich zugesetzten Säure abgezogen; die für die Asche verbrauchten Kubikzentimeter n-Säure stellen die wahre Alkalität (= c) dar. Diese entspricht der Alkalität nach K. Farnsteiner[2]). a—c entspricht dem Wert für die Phosphorsäure (1 *ccm* n-Säure = 0,0475 *g* PO_4'''). 5. Salzsäureunlösliches (Sand). 5 *g* Substanz werden mit 25 *ccm* 10%iger Salzsäure aufgekocht und dann etwa 10—15 Min. auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Man filtriert durch ein aschefreies Filter und bestimmt dann den Sand in üblicher Weise. Man rechnet auf Kakao mit 5% Wasser um. 6. Fettbestimmung. Zur Fettbestimmung verwenden die Verfasser Petroläther und die Filternutsche 11a G 4 von Schott und Gen. Auf die Filterplatte kommen 5 *g* ausgeglühter Seesand und dann 2,5 *g* Kakao- oder Schokoladenpulver. Man behandelt hierauf mit Petroläther zunächst ohne Saugen ($^1/_4$ Stde. stehen lassen); dann wird abgesaugt und der Rückstand mit Petroläther ausgewaschen. Der vom Petroläther befreite Rückstand wird bei 105° getrocknet. Bei Milchschokoladen verbindet man die Fettbestimmung mit der Gewinnung des Schokoladenfettes: 50 g geraspelte Milchschokolade werden in einer getrockneten und im Wägeglas gewogenen Extraktionshülse mit Petroläther in einem einfachen Extraktionsapparat 15 bis 20 Stdn. ausgezogen. Nach dem Extrahieren trocknet man die Hülse und wägt mit Inhalt. Nach Verdunsten des Petroläthers aus der Petrolätherlösung wird der Rückstand gewogen. Das Gewicht der entfetteten Substanz × 2, vermehrt um das doppelte Gewicht des gefundenen Fettes,

[1]) Deutsche Lebensm. Rdsch. 1937, S. 233 und 247. — [2]) Vgl. diese Ztschrft. 48, 321 (1909).

ergibt die fetthaltige Gesamt-Trockenmasse, bzw. durch Abziehen dieses Wertes von 100 den Wassergehalt. Eine aus Krause-Milchpulver gewonnene Schokolade muß vor der Extraktion zunächst mit Alkohol besprüht werden. Erst nach dem Verdunsten des Alkohols wird die Extraktion vorgenommen. 7. Caseinbestimmung. Die Verfasser halten die Caseinbestimmung für überflüssig, da der Gehalt an Milchtrockenmasse aus dem Milchzucker bestimmbar ist. 8. Rohfaserbestimmung. Auch die Rohfaserbestimmung erübrigt sich, da sie kaum Anhaltspunkte für den Schalennachweis liefert. 9. Zucker- und Milchzuckerbestimmung. 7,15 *g* (6,5 + 0,65) geraspelte Schokolade werden in einem 100 *ccm*-Kolben mit 75 *ccm* siedenden Wassers behandelt. Nach dem Erkalten setzt man 5 *ccm* Bleiessig zu und füllt mit kohlensäurefreiem Wasser auf 100 *ccm* auf. Darüber hinaus setzt man noch so viel davon zu, wie dem Volumen des in der Schokolade enthaltenen Fettes entspricht. Zur Umrechnung von Fettgewicht in Volumen dient der Faktor 1,25. Nach gutem Mischen wird filtriert. 50 *ccm* Filtrat werden durch Zusatz von 5 *ccm* Natriumphosphatlösung (14,2 *g* zu 100 *ccm*) entbleit. Das Filtrat wird bei 20° im Ventzke-Apparat im 200 *mm*-Rohr polarisiert. Der mit 4 multiplizierte Wert ergibt den Prozentgehalt an Saccharose. In Milchschokolade werden Zucker und Milchzucker nebeneinander bestimmt: 11 *g* Substanz werden im 200 *ccm*-Kolben mit 150 *ccm* kochendem Wasser behandelt. Am nächsten Tag setzt man 5 *ccm* Bleiessig zu und füllt mit Wasser auf 200 *ccm* auf. Das Fettvolumen wird wie oben durch Wasser ersetzt. 150 *ccm* des schwach sauer reagierenden Filtrates werden mit 7 *ccm* Natriumphosphatlösung, 1 *ccm* gesättigter Natriumfluoridlösung und 2 *ccm* Wasser versetzt. Das Filtrat wird bei 20° im 200 *ccm*-Rohr polarisiert. Hierauf bestimmt man den Milchzuckergehalt, indem man eine 0,25 *g* Milchzucker entsprechende Menge des Filtrats mit 50 *ccm* Fehlingscher Lösung versetzt und auf 150 *ccm* Gesamtvolumen mit Wasser auffüllt; die Reduktion wird in üblicher Weise vorgenommen (Kochdauer 6 Min.). Zum Filtrieren wird ein Glasfilterrohr 15a G 4s von Schott & Gen. verwendet.

Nach dem Auswaschen wird der Kupferoxydulniederschlag im Filterrohr in 8 *ccm* Salpetersäure [gleiche Teile der Säure (D 1,4) und Wasser] gelöst, die Lösung nach Zusatz von Wasser abfiltriert und das Filtrat (höchstens 150 *ccm*) nach dem Auswaschen in einem 200 *ccm*-Kolben aufgefüllt. 50 *ccm* des Filtrates werden mit 5 *ccm* gesättigten Bromwassers versetzt. Die Mischung wird nach Zusatz von Glasperlen 10—15 Min. gekocht. Man macht dann ammoniakalisch, säuert mit Eisessig an, gibt 2 *g* Jodkalium zu und tritriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. 1 *ccm* verbrauchte Thiosulfatlösung entspricht 0,00636 *g* Kupfer. Mit Hilfe der üblichen Tabellen wird der Milchzuckergehalt bestimmt. Von dem erhaltenen Wert wird eine durch die Saccharose bedingte Korrektur von 0,2% abgezogen. Der Zuckergehalt (Saccharose) der Milchschokoladen wird so berechnet, daß von dem gefundenen Polarisationswert derjenige Polarisationswert abgezogen wird, der dem gefundenen Milchzuckergehalt entspricht; die erhaltene Differenz,

mit 15,04 multipliziert, liefert den Wert für die vorhandene Saccharose. 10. Lecithinbestimmung. Bezüglich der quantitativen Bestimmung verweisen die Verfasser auf die Arbeiten von F. E. Nottbohm und F. Mayer[1]). 11. Kakaoschalennachweis. Von allen geprüften Verfahren eignet sich das Verfahren von H. Huss[2]) am besten. Es stützt sich auf den Nachweis der Schleimzellen. 12. Untersuchung des Kakaofettes. Empfohlen wird die Reibeprobe nach den Angaben von H. Fincke[3]), die Bestimmung des Schmelzpunktes gleichfalls nach den Angaben von H. Fincke, der Refraktion bei 40^0 und der Reichert-Meißl-Zahl. Hinzu kommt gegebenenfalls die Bestimmung der Jodzahl des Fettes und derjenigen der Fettsäuren. 13. Untersuchung von Schokoladen mit Zusätzen. a) Besteht die Schokoladenmasse aus gewöhnlicher Schokolade, so wird die Untersuchung nach Entfernung der Nüsse durchgeführt; besteht die Grundmasse aus Milchschokolade, so wird zur Prüfung der Grundmasse wie bei Milchschokolade verfahren. b) Erdnußschokoladen werden in folgender Weise untersucht: 100 *g* zerkleinerte Schokolade werden mit warmem Wasser übergossen und die groben Teile durch ein Mullsieb abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die abgelassene Flüssigkeit wird nach Ritthausen mit Kupfersulfat-Natronlauge gefällt und nach dem Absitzen filtriert; der Niederschlag wird ausgewaschen, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zerrieben und die Masse mit Petroläther ausgezogen. Das nach dem Abdunsten erhaltene Fett wird zur Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl verwendet. Nach den Erfahrungen der Verfasser zeigt ein Fett, das aus 10% Milchfett und 90% anderem Fett besteht, eine Reichert-Meißl-Zahl von 3. Auf Grund dieser Zahl läßt sich dann der Milchfettgehalt berechnen. Das Gewicht der groben Erdnußteile, mit 1,16 multipliziert, ergibt den ursprünglichen Erdnußgehalt. c) Bei Pralinen werden der Überzug und der Inhalt getrennt geprüft. d) Überzugsmasse wird nach den Methoden für Schokolade und Milchschokolade untersucht. Der Inhalt der Pralinen ist daraufhin zu prüfen, ob er den Anforderungen für Marzipan, Persipan oder Nugat entspricht. Die Verfasser geben dann noch einen Überlick über die Beurteilung der Schokolade auf Grund der Untersuchungsbefunde.

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Fett in Schokolade schlägt A. C. Francis[4]) vor. Danach verreibt man 2 *g* Schokolade mit 10 *ccm* warmem Petroläther, mischt mit 0,5—1,0 *g* Kieselgur, filtriert durch ein Filterröhrchen, wäscht mit Petroläther nach und bringt das gesamte Filtrat in ein Wägekölbchen. Nach dem Verdampfen des Petroläthers trocknet man bei 98—100^0 und bläst die letzten Reste des Petroläthers mit einem Gummiball ab.

Mit der Bestimmung des Theobromins in Kakaobohnen hat sich J. A. McDonald[5]) befaßt. Nachstehende Methode wird empfohlen:

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 55 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 463 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **21**, 94, 101 (1911). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 243 (1930). — [4]) Bull. off. Office int. Cacao Chocolat **7**, Sonder-Nr., 80 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4258 (1937). — [5]) Annual Rep. Cacao Res. **6**, 43 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3253 (1937).

8—10 *g* Substanz werden im Porzellantiegel mit 2—3 *g* frisch gebrannter Magnesia vermischt, mit 12—18 *ccm* Wasser verrieben, zur teilweisen Trocknung 30 Min. auf ein Wasserbad gestellt und wiederholt gemischt. Dann wird 3 Stdn. mit Tetrachloräthan ($C_2H_2Cl_4$) extrahiert. Durch Abdampfen bringt man das Volumen auf 15 *ccm*. Im 100 *ccm*-Becherglas verdampft man weiter, bis das Theobromin zu krystallisieren beginnt. Danach gibt man 50 *ccm* methylhaltigen (methylated) Äther zu und läßt über Nacht stehen. Man filtriert darauf durch ein tariertes Filter, wäscht mit Äther, trocknet bei 100° und wägt. Man erhöht das Ergebnis um 0,004 g als Korrektur für die in Äther gelöste Menge.

Über die Bestimmung der Milchpulverproteine in Milchschokolade berichtet G. R. Janssen[1]). Es wird empfohlen, 4 *g* Schokoladepulver im Zentrifugierröhrchen zu entfetten. Der Rückstand wird mit 1%iger Natriumoxalatlösung behandelt und auf 200 *ccm* aufgefüllt. 5 *ccm* der Lösung werden mit 5 *ccm* 20%iger Sulfosalicylsäurelösung versetzt; die Ausfällung wird durch Zentrifugieren abgetrennt und nach Kjeldahl verbrannt. R. Strohecker.

Untersuchung von Obst, Gemüse und Konserven. Einen Vergleich der Bestimmungsmethoden der freien und der gebundenen schwefligen Säure in Eingemachtem, Püree, Mus usw. hat B. G. Eggers[2]) vorgenommen. Der Hauptfehler der Verfahren ist der, daß durch Jod oxydable Substanzen zu hohe Werte vortäuschen. Gute Ergebnisse liefert die gravimetrische Methode ($BaSO_4$). Zur qualitativen Prüfung werden zweckmäßig der Nachweis mittels Jodstärkepapiers und die Reduktion von Ferrisalzen angewendet. Die erste Reaktion ist für schweflige Säure nicht spezifisch. Mit ihrer Hilfe kann man jedoch nachweisen, ob der SO_2-Gehalt 0,002% übersteigt. Die Ferrisalzreduktion ist für schweflige Säure spezifisch, sie wird deshalb zweckmäßig in Verbindung mit der ersten Reaktion angewendet.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in getrocknetem Obst bemerken J. Hanuš und J. Vořišek[3]), daß der Gehalt an schwefliger Säure in Trockenaprikosen, die nach der SO_2-Behandlung an der Luft trocknen, zunächst scheinbar konstant bleibt. Erst wenn der Wassergehalt nicht mehr abnimmt, geht der SO_2-Gehalt (bezogen auf die feuchte Substanz) zurück. Bezieht man jedoch den SO_2-Gehalt auf die Trockensubstanz, so nimmt er dauernd, wenn auch langsam, ab. Auch beim Einweichen geht der SO_2-Gehalt zurück, entsprechend der Menge des Einweichwassers und der Einweichdauer, und zwar auf etwa 50—75%.

Über die Untersuchung von Tomatenkonserven berichtet V. Gazzi[4]). Der Verfasser führt die Chloridbestimmung in der Weise durch, daß er 10 *g* der Probe mit Wasser verreibt, auf 200 *ccm* verdünnt

[1]) Bull. off. Office int. Cacao Chocolat **7**, 317 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I. 207 (1938). — [2]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 161 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2971 (1938). — [3]) Chem. Listy **31**, 408 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2808 (1938). — [4]) Ind. ital. Conserve aliment. **12**, 141 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2270 (1938).

und dann filtriert. 20 *ccm* Filtrat versetzt man im 100 *ccm*-Kolben nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure mit 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, schüttelt kräftig durch und füllt nach Zusatz von 5 *ccm* 0,1 n-Rhodanidlösung zur Marke auf. Man filtriert dann und titriert 50 *ccm* des Filtrats gegen Eisenammoniak-Alaun mit Rhodanidlösung (Verbrauch an Silbernitratlösung = a *ccm*). Der Kochsalzgehalt errechnet sich aus folgender Gleichung: % NaCl = 1,169a. Die Zuckerbestimmung in Tomatenkonserven wird in folgender Weise durchgeführt: 8 *g* Substanz werden mit 0,5 *g* kohlensaurem Kalk und wenig Wasser verrührt; die Mischung wird in einem 200 *ccm*-Kolben mit 10 *ccm* Bleiessig-Lösung (D 1,32) versetzt, kräftig geschüttelt und nach 2—3 Stdn. zur Marke aufgefüllt. Darüber hinaus werden noch 0,5 *ccm* Wasser zugesetzt. Nach dem Mischen wird filtriert. 100 *ccm* des Filtrats versetzt man in einem 100/110 *ccm*-Kölbchen mit 7 *ccm* einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat und Natriumphosphat, füllt mit Wasser auf 110 *ccm* auf, filtriert und bestimmt im Filtrat den Invertzucker durch Reduktion von Fehlingscher Lösung.

Untersuchungen über die Bestimmung von Nucleinphosphor in Pferdebohnen (Vicia faba minor) hat Th. Lityński[1]) angestellt. Der Verfasser bestimmt den Nucleinphosphor durch Auslaugen von Bohnenmehl mit 0,1%iger Natronlauge und Abscheiden mittels Salzsäure (bis 4%ig). Das Verhältnis Mehl:Lösungsmittel soll 1:100 betragen, da andernfalls andere Phosphorverbindungen adsorbiert werden. Bei einer Salzsäurekonzentration von mehr als 4% werden die Nucleinverbindungen allmählich gelöst. Natronlauge unter 0,08%, 10%ige Natriumacetat- oder Kochsalzlösung können nicht alle Nucleinverbindungen ausziehen. Eine 0,2%ige Natronlauge zieht zwar allen Nucleinphosphor aus, zerlegt aber gleichzeitig die Nucleinsäuren unter Bildung von Mononucleotiden. Eine ähnliche Wirkung zeigt heiße 0,1%ige Natronlauge. Auch zu lange, über 3 Stdn. dauernde Behandlung des Bohnenmehles wirkt ähnlich. Die Phytasewirkung wird durch 0,1%ige Natronlauge gehemmt. Auf andere Mehle (Hafer, Soja) ließ sich das Verfahren nicht übertragen. E. F. Posorski[2]) macht darauf aufmerksam, daß das Fett in Saubohnenkonserven butyrometrisch bestimmt werden kann.

Über den Gebrauch von Selen bei der Stickstoffbestimmung in Kartoffeln berichten A. M. Smith und W. J. Paterson[3]). Die Verfasser fanden bei vergleichenden Versuchen, daß für den Stickstoffgehalt derselben Substanz bei hohen Selenzusätzen (0,7 und 1,0 *g*) geringere Werte ermittelt wurden als bei kleineren Selenzusätzen (0,15 bis 0,45). Vom Katalysatorgemisch wurden 10 *g* verwendet, die zu 0,15 bis 1,0 *g* aus Selen, im übrigen aus Kaliumsulfat (9,85—9,0 *g*) bestanden. Als zweckmäßigstes Gemisch empfehlen die Verfasser 0,3 *g* Selen + 9,7 *g* Kaliumsulfat bei Verwendung von 1 *g* Untersuchungsmaterial und 25 *ccm* konz. Schwefelsäure.

[1]) Bull. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. B. 1936, S. 103; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3733 (1937). — [2]) Konserven-, Obst-Gemüse-Ind. (russ.) 41 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1897 (1938). — [3]) Analyst **62**, 786 (1937).

Zur Pektinbestimmung in Citronensäften werden nach A. Romeo[1]) 100 *ccm* Saft mit 0,5 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Zusatz von weiteren 20 *ccm* Lauge läßt man die Lösung $^1/_4$ Stde. stehen, fügt dann 20 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure zu und titriert sofort mit 0,5 n-Lauge zurück. Die von dem Saft gebundene Laugenmenge rechnet man auf Pektinindex um (*mg* Natronlauge für 100 *ccm* Saft). E. Salarino[2]) fand, daß Citronen- und Orangensäfte, die einen Alterungsprozeß durchgemacht haben, mit Benzidin in saurem Medium eine rotviolette Färbung liefern. Die diese Reaktion bewirkende Substanz ist flüchtig, in Wasser, Alkohol und Äther löslich, unlöslich dagegen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther.
R. Strohecker.

Mit der Untersuchung des Ingwers haben sich G. D. Elsdon und Catherine Mayne[3]) befaßt. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß ein Ingwer als verfälscht anzusehen ist, wenn er weniger als 3% alkoholischen Extrakt besitzt. Ein Ingwer mit 3,0—4,5% alkoholischem Extrakt kann echt sein, wenn gleichzeitig der Rohfasergehalt unter 3% und der wäßrige Extrakt nicht unter 12% liegt. R. Strohecker.

Zum Nachweis von Saccharose in Pflanzenmaterial geben K. Täufel, H. Thaler und G. Kopp[4]) ein neues Verfahren an, welches auf der Acetylierung der Saccharose und der nachherigen Verseifung des gereinigten Acetylderivates mit Natriummethylat nach G. Zemplén[5]) beruht. Die Verfasser erläutern die Arbeitsweise an Kaffee und Grünmalz. In beiden Fällen wird das Material (entfetteter Rohkaffee oder gemahlenes Grünmalz) zuerst mit größeren Mengen 80%igem Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht, der Auszug filtriert und das Filtrat durch Eindampfen vom Alkohol befreit. Den beim Rohkaffee erhaltenen dunkelgefärbten Rückstand nimmt man mit Wasser auf, entfärbt ihn mit Bleiessig und entbleit dann. Die filtrierte Lösung dampft man im Vakuum soweit wie möglich ein und trocknet darauf im Exsiccator über Phosphorpentoxyd, bis der Rückstand sich leicht pulvern läßt. 20 *g* des entwässerten und gepulverten Extraktes verreibt man mit 60 *g* entwässertem Natriumacetat, gibt alles in einen Kolben von 500 *ccm* Inhalt, fügt 150 *ccm* frisch destilliertes Essigsäureanhydrid hinzu und erhält die Mischung 6 Stdn. am Rückflußkühler im Sieden. Darauf gießt man das noch warme Gemisch unter starkem Rühren in 500 *ccm* heißes Wasser und wartet, bis sich der unlösliche Anteil abgesetzt hat. Die überstehende Flüssigkeit gießt man ab und wäscht den Rückstand so lange durch Verrühren mit heißem Wasser aus, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Nun läßt man den Rückstand erstarren, trocknet ihn oberflächlich und löst ihn in Äther. Man filtriert und läßt den Äther des klaren braunen Filtrates in einer Krystallisierschale freiwillig verdunsten. Durch dreimaliges Ver-

[1]) Annali Chim. Appl. **27**, 304 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2643 (1938). — [2]) Annali Chim. Appl. **27**, 525 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1896 (1938). — [3]) Analyst **62**, 836 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 390 (1936). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 1254, 1258 (1926).

rühren mit siedendem Wasser entfernt man letzte Ätherreste und trocknet dann das Acetylderivat im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd.

Die Freimachung der Saccharose wird nach G. Zemplén durchgeführt, indem man 4 *g* des Acetylderivates in 100 *ccm* trockenem Chloroform löst und auf -20^0 abkühlt. Zu dieser Lösung fügt man eine ebenfalls auf -20^0 gekühlte Lösung von 1 *g* Natrium in 50 *ccm* Methylalkohol hinzu, wobei man unter ständiger Kühlung zeitweilig durchschüttelt. Die bald gallertig erstarrende Masse läßt man noch 5 Min. im Kältebad, setzt dann 20 *ccm* Eiswasser hinzu und schüttelt stark durch. Nun neutralisiert man mit verdünnter Essigsäure, wobei sich Chloroform abscheidet, und dampft dann die wäßrige Lösung im Vakuum ein. Beim Versetzen des im Vakuum erhaltenen Sirups mit einem Gemisch von 5 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther erhält man einen weißen Niederschlag, den man abfiltriert, dann in siedendem 80%igen Alkohol löst und auskrystallisieren läßt. Das auf diese Weise erhaltene Präparat besteht aus reiner Saccharose.

Bei Grünmalz geht man ähnlich vor, neutralisiert aber den alkoholischen Auszug mit Natronlauge, bevor man den Alkohol abdestilliert. Die Entfernung des Eiweißes geschieht durch Fällung mit Bleiacetatlösung. Den Bleiüberschuß beseitigt man mit Natriumsulfat. Um die reduzierenden Zucker aus dem Filtrat zu entfernen, erhitzt man die etwa 500 *ccm* betragende wäßrige Lösung mit einer Lösung von 600 *g* Bariumhydroxyd in heißem Wasser (ungefähr 800 *ccm*) und 2 *l* 3%igem Wasserstoffsuperoxyd $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad und filtriert dann. Das im Überschuß vorhandene Bariumhydroxyd entfernt man durch Einleiten von Kohlensäure. Nach dem Einengen des Filtrates im Vakuum bei $40-42^0$ trocknet man den Rückstand 2 Tage über Phosphorpentoxyd und weitere 2 Tage bei $60-65^0$. Die Acetylierung und Verseifung des Acetylderivats geschieht dann nach dem oben angegebenen Verfahren.

Sowohl im Rohkaffee als auch im Grünmalz konnte auf diese Weise die Saccharose einwandfrei nachgewiesen werden. W. Dehio.

Über den Säuregehalt von Whisky und dessen Veränderung durch Alter und Lagerungsbedingungen haben S. T. Schicktanz und A. D. Etienne[1]) verschiedene Versuche ausgeführt. Sie gingen dabei in der Weise vor, daß sie 100 *ccm* der zu untersuchenden Probe in ein Becherglas von 150 *ccm* pipettierten und in die Flüssigkeit eine Glas- und eine Kalomelelektrode eintauchten. Unter kräftigem Rühren wurde die Probe mit einer kohlensäurefreien 0,046 n-Lauge titriert. Die Veränderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration wurde dabei mit einem besonderen Apparat potentiometrisch gemessen, während die Temperatur auf $30-31^0$ C gehalten wurde. Die Dissoziation der schwachen organischen Säuren erwies sich als abhängig von der Konzentration des Alkohols und zeigte eine deutliche Veränderung, wenn diese durch Wasser oder Zusatz von 95%igem oder 50%igem Alkohol geändert wurde. Die bei der Verdünnung frei werdende Wärme war bei richtiger Kühlung zu gering, um

[1]) Ind. Eng. Chem. **29**, 157 (1937).

weiter berücksichtigt zu werden. Ähnliche Verhältnisse konnten auch bei künstlichem Whisky beobachtet werden, wenn dieser einen Zusatz von 0,5 *ccm* Eisessig auf 1 *l* absoluten Alkohol erhielt.

Wenn die Titrationskurven, die in der Arbeit angegeben werden, auch annähernde Rückschlüsse auf das Alter und die Art der Lagerung zu gestatten scheinen, so haben sie doch nur einen mehr relativen Wert, da der Einfluß von Wasser und Alkohol auf die elektromotorische Kraft der Zelle und auf die p_H-Werte nicht berücksichtigt worden ist.

W. Dehio.

Das Verfahren des Nachweises von Sorbit in Weinen nach F. M. Litterscheid[1]), das bereits von E. Vogt[2]) unter verschiedenen Versuchsbedingungen studiert und entsprechend verbessert worden war, hat J. Jeanprêtre[3]) einer neuerlichen kritischen Prüfung unterzogen. Obwohl die Methode von Litterscheid der Kondensation des Sorbits mit o-Chlorbenzaldehyd in salzsaurer Lösung dem Sorbitverfahren von J. Werder[4]) gegenüber einige wesentliche Vorteile bietet und es damit möglich sein soll, noch Zusätze von 2½—5% Äpfelwein in Traubenwein nachzuweisen, haften ihr noch gewisse Mängel an. Die zur Verbesserung der Bedingungen angestellten Untersuchungen des Verfassers gingen sowohl von reinen Sorbitlösungen als auch von mit Sorbit oder mit Äpfelwein versetzten Traubenweinen aus. Jeanprêtre stellte fest, daß die HCl-Konzentration von wesentlichem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Bildung des Kondensationsproduktes Chlortribenzalsorbit und auf die Ausbeute an letzterem ist. Löst man Sorbit bzw. Äpfelwein- oder Weinextrakt vor dem Zusatz des o-Chlorbenzaldehyds direkt in einer genügenden Menge konz. Salzsäure (z. B. 10—15 *ccm* für 30 *mg* Sorbit), statt nach der Vorschrift von Litterscheid bzw. Vogt zuerst mit Wasser zu verdünnen, so kann man die Menge des Kondensationsproduktes erheblich steigern. Bei mit Sorbit versetztem Traubenwein macht sich nach den Erhebungen des Verfassers als ein die Reaktion besonders günstig beeinflussender Faktor die Gegenwart des Glycerins geltend. Man erhält in diesem Fall etwa 95% des Sorbits als Chlortribenzalsorbit, der (nach einmaliger Reinigung des Rohproduktes durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Methylalkohol) den Schmelzpunkt 216° zeigt. Änderung der Ausgangsmenge an Sorbit, Verlängerung bzw. Verkürzung der Reaktionsdauer von 6 Stdn. auf 15 bzw. 3 Stdn. und Zuckerzusatz haben keine wesentliche Wirkung auf die Ausbeute. Die Methode stellt demnach in der vom Verfasser abgeänderten Form eine Möglichkeit dar, Sorbit nicht nur rein qualitativ nachzuweisen, sondern auch wenigstens annähernd quantitativ in Wein zu bestimmen und über die Menge des dem Wein beigemischten Äpfelweins einen Anhalt zu gewinnen.

Eine Komplikation der Verhältnisse tritt bei gleichzeitiger Gegenwart von Mannit auf. B. Bleyer, W. Diemair und G. Lix[5]) geben an,

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 653 (1931); vgl. diese Ztschrft. **89**, 465 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 407 (1934); vgl. diese Ztschrft. **101**, 215 (1935). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 87 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **77**, 441 (1929). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 37 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 237 (1934).

daß Mannit mit o-Chlorbenzaldehyd nur sehr schwer reagiert. Auch Litterscheid erhielt erst nach sehr langer Einwirkungsdauer und wiederholter Behandlung des filtrierten sauren Produktes mit Chlorbenzaldehyd ein Kondensationsprodukt, welches Ergebnis der Verfasser bestätigt. Indem er seine Untersuchungen nicht nur auf Mannit allein, sondern auch auf Mischungen von Mannit und Sorbit ausdehnt, ergibt sich daraus folgendes:

Die qualitative Methode von Litterscheid läßt auch in Gegenwart von Mannit das Vorhandensein von Sorbit zweifelsfrei erkennen unter der Bedingung, daß die Einwirkungsdauer nicht über 10 Stdn. verlängert wird.

Wird Mannit allein direkt mit konz. Salzsäure behandelt, so bildet sich mit Chlorbenzaldehyd verhältnismäßig rasch und reichlich Chlortribenzalmannit (Schmelzpunkt 260°). Bei Gemischen von Mannit und Sorbit läßt sich aus dem Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes ein Schluß ziehen, welcher der beiden Alkohole vorwiegt.

Durch Behandlung des Gemisches von Mannit und Sorbit mit Alkohol kann ersterer zum größten Teil entfernt werden. Handelt es sich um Wein, so dampft man ihn am besten unter Zugabe von Sand ein und behandelt den Extrakt, bevor man ihn der Kondensation unterwirft, mit heißem Alkohol, wodurch etwa vorhandener Mannit größtenteils in Lösung gebracht wird und getrennt nachgewiesen werden kann.

O. Ripl.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. L. Hänel.

Brennstoffe. Für die Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes von Koks haben J. Hiles und R. A. Mott[1]) die von H. D. Greenwood und J. W. Cobb[2]) beschriebene Methode von W. C. Anderson[3]) angewendet. Danach wird die Koksprobe etwa 30 Min. lang entweder bei vermindertem Druck auf dem Wasserbad oder bei normalem Druck auf einem Glycerin-Wasserbad ausgekocht. Genauere Ergebnisse wurden nach der letzten Methode erhalten. Für die Koksprobe genügt hierbei eine Zerkleinerung auf 0,2 *mm* (60 Maschen je Zoll). Als Verdrängungsflüssigkeit soll ausgekochtes destilliertes Wasser dienen, da man bei Verwendung von luftgesättigtem Wasser zu kleine Werte erhält. Ebenso sind organische Flüssigkeiten nicht anwendbar, da diese sich scheinbar an der Koksoberfläche infolge von Adsorptionserscheinungen verdichten. Ferner besitzen diese einen größeren Ausdehnungskoeffizienten als Wasser, so daß die Temperatureinstellung sorgfältiger vorgenommen werden muß.

Zur Bestimmung des Gehaltes von Koks an flüchtigen Bestandteilen haben A. P. Schachno und M. D. Shukowskaja[4])

[1]) Fuel Sci. Pract. **16**, 64 (1937). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **41**, 181 T (1922). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 20 (1896). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 874 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5085 (1937).

folgende Methode empfohlen. 1 *g* der Koksprobe wird in einen Platintiegel eingefüllt und in diesen durch den Deckel ein sauerstoffreier Stickstoffstrom von 200 *ccm*/Min. eingeleitet. Der Tiegel wird 7 Min. lang mittels eines Spiritusbrenners geglüht.

Bei Untersuchungen über das Schmelzverhalten von Kohlenasche haben in Weiterführung früherer Arbeiten[1]) Y. Kosaka und H. Toda[2]) das Bestimmungsgerät wesentlich verbessert. Die Anheizgeschwindigkeit wird automatisch geregelt, ebenso wird der Schmelzverlauf der Asche selbsttätig aufgezeichnet. Eine genaue Beschreibung des Geräts wird in der Originalveröffentlichung gegeben.

Für die vergleichende Beurteilung der Aktivität von Aktivkohlen bei der Benzoladsorption hat M. I. Posin[3]) die Benetzungswärme verschiedener Kohlen bestimmt. Zu diesem Zweck werden in einem Erstarrungspunktprüfer 5 *g* Aktivkohle mit 2 *ccm* Benzol übergossen; in die Mitte der Kohle wird ein Thermometer eingesetzt; dann wird der Temperaturanstieg gemessen. Dieser soll bei guten Kohlen etwa 10° betragen, bei erschöpften Kohlen wird im Gegensatz dazu nur noch eine Temperaturerhöhung von 4° erreicht. Die letzteren können durch Ausglühen im Muffelofen regeneriert werden.

Die Genauigkeit der verschiedenen Methoden zur Kohlenoxydbestimmung bei niedrigen und hohen Kohlenoxydgehalten im Gas haben J. A. van Dijk und J. C. Jacobs[4]) kritisch nachgeprüft. Es wird auf die Originalarbeit verwiesen.

Für die Bestimmung des Gehaltes an Wasserstoff in Gasen, die gleichzeitig höhere Kohlenwasserstoffe enthalten, hat sich dessen Absorption mit kolloider Palladiumlösung nach einer Mitteilung von W. P. Zybassow, S. A. Dymschitz und K. M. Dworkina[5]) als am günstigsten erwiesen. Für die Herstellung der Palladiumlösung wird folgende Vorschrift empfohlen:

Zu 500 *ccm* einer 3%igen Natronlauge gibt man in kleinen Anteilen und unter lebhaftem Schütteln 100 *g* Hühnereiweiß. Nachdem die Lösung 2 Stdn. auf einem Wasserbad erwärmt worden ist, wird vom flockigen Bodensatz abfiltriert und das Filtrat bis zum Beginn einer Niederschlagsbildung mit Essigsäure versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird die abgeschiedene Protalbinsäure filtriert, der Niederschlag mit wenig Wasser ausgewaschen, mit Wasser zu einem Brei verrührt und dieser 3 Tage lang bei täglich 2maligem Wasserwechsel dialysiert. Daraufhin löst man die freie Protalbinsäure in wenig 10%iger Natronlauge, dialysiert die Lösung nochmals und verdampft das Wasser im Vakuumexsiccator, bis eine hornartige Masse entstanden ist. Von diesem protalbinsauren Natrium löst man 2 *g* in 50 *ccm* Wasser und macht die Lösung durch

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **37**, 188 B (1934). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **40**, 179 B (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2293 (1937). — [3]) Koks u. Chem. (russ.) **7**, Nr. 7, S. 60 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 229 (1938). — [4]) Gas (Holl.) **57**, 288 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4414 (1937). — [5]) Chem. der festen Brennstoffe (russ.) **7**, 71 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3563 (1937).

Zutropfen von wenig 10%iger Natronlauge schwach alkalisch. Anschließend gibt man eine Lösung von 1,6 *g* Palladiumchlorür in wenig Wasser dazu und reduziert durch tropfenweise Zugabe von Hydrazinhydrat. Die kolloide Palladiumlösung wird nach 3stündigem Stehen nochmals bis zur Freiheit von Cl-Ionen dialysiert und, falls erforderlich, etwas eingedampft. Dann gibt man 5 *g* Natriumpikrat in wäßriger Lösung hinzu und füllt auf 100 *ccm* auf.

Die Wasserstoffabsorption erfolgt in einer Hempel-Pipette üblicher Bauart und kann durch deren Erwärmen auf 50—60° wesentlich beschleunigt werden.

Eine exakte Methode zur genauen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von reinen organischen Substanzen sowie von festen und flüssigen Brennstoffen haben G. Lambris und H. Boll[1]) ausgearbeitet. Diese Methode geht von der Verbrennung der Substanz unter hohem Sauerstoffdruck in der calorimetrischen Bombe aus. Die Kohlensäure wird durch vorher in die Bombe eingebrachte carbonatfreie Kalilauge, deren Menge nicht genau bekannt zu sein braucht, innerhalb der Bombe absorbiert. Das überschüssige freie Alkali wird unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln durch eine Vortitration neutralisiert, wobei die zur Neutralisation erforderliche Säuremenge nicht festgestellt wird. Die Bestimmung der Kohlensäure erfolgt durch anschließende Titration des in der carbonathaltigen Lauge durch Zugabe von Chlorbarium gebildeten Bariumcarbonates mit genauest eingestellten Lösungen (1,3 bis 1,5 n-Salzsäure und 0,5 n-Kalilauge) unter Einstellung des Endpunktes in der Hitze gegen Phenolphthalein.

Die Dauer einer Kohlenstoffbestimmung beträgt insgesamt 2 bis $2^1/_2$ Stdn. Die Unterschiede der erhaltenen Werte liegen sowohl für chemisch reine Substanzen, z. B. Rohrzucker, Benzoesäure, Salicylsäure, Naphthalin, als auch für technische Produkte, z. B. Braunkohle, Steinkohle, Teer, Pech, Gasöl, Paraffinöl je innerhalb 0,1—0,2% Kohlenstoffgehalt.

Neben der hohen erreichbaren Genauigkeit bestehen die Vorteile der calorimetrischen Verbrennung und damit der neuen Methode darin, daß die Verbrennung selbst keine Schwierigkeiten macht, daß jede Substanz in der gleichen Weise verbrannt wird, daß die Kohlenstoffbestimmung ohne weitere Vorbereitung jederzeit aufgenommen werden kann und daß schließlich die Bestimmung ohne Beeinflussung der Genauigkeit mehrmals unterbrochen werden kann, z. B. nach der Verbrennung und nach der Vortitration.

Für die Bestimmung des Anilinpunktes von Erdölfraktionen wird in den Vorschriften der Institution of Petroleum Technologists (I.P.T.) angegeben, daß bei dunkel gefärbten Ölen die Lösungstemperatur durch Beobachtung des Grenzflächenfilms oder durch entsprechende Beleuchtung festgestellt werden soll. Nach einer Mitteilung

[1]) Brennstoffchemie **18**, 61 (1937).

von L. Donn[1]) können nach dieser Methode bei sehr dunkel gefärbten Ölen jedoch höchstens Annäherungswerte erhalten werden. Es wurde deshalb ein Bestimmungsverfahren auf folgender Grundlage ausgearbeitet:

Eine sich langsam abkühlende Lösung von zwei Flüssigkeiten zeigt in der Gegend ihrer Lösungstemperatur die Erscheinung, daß oberhalb dieser Temperatur, also bei einer wirklichen Lösung, die Viscosität mit fallender Temperatur zunimmt bis zu dem Punkt, in dem die erste emulsionsähnliche Ausscheidung stattfindet. Fällt die Temperatur weiter, so werden die Teilchen der beiden Komponenten größer, die Emulsion zerfällt und die Viscosität nimmt wieder ab. Der höchste erreichbare Viscositätspunkt fällt mit dem Anilinpunkt zusammen. Die Bestimmung erfolgt in einem Ostwald-Viscosimeter derart, daß die Viscosität einer Öl-Anilinlösung bei fallender Temperatur (1° C in 5 bis 10 Min.) bis zu einer maximalen Ausflußzeit ermittelt wird. Die Temperatur, die der höchsten Ausflußzeit entspricht, stimmt mit dem Anilinpunkt nach der I.P.T.-Methode genau überein.

Zur Erleichterung der Bestimmung wird vorher die angenäherte Lösungstemperatur in einer Viscosimetercapillare oder bei sehr dunklen Flüssigkeiten auf einem heizbaren Objekttisch unter dem Mikroskop in einem dünnen Film zwischen Objektträger und Deckglas ermittelt.

Die elektrometrische Titration des Säuregehaltes in oxydierten Erdölen stellt nach einer Mitteilung von A. R. Rescorla, F. L. Carnahan und M. R. Fenske[2]) die geeignete Art der volumetrischen Säurebestimmung in dunkel gefärbten Ölen dar. Als Lösungsmittel für das Öl dient ein mit Lithiumchlorid gesättigtes Gemisch gleicher Teile Benzol, Isoamylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Die Alkalilösung wird durch Auflösen von Natrium in Isoamylalkohol hergestellt. Der Fehler dieser Methode wurde bei Verwendung reiner Säuren in organischen Lösungsmitteln im Durchschnitt zu 7% festgestellt.

Für die analytische Bestimmung von Kohlenwasserstoffgruppen, wie von Paraffinen, Aromaten, Naphthenen, kettenförmigen Olefinen, cyclischen Olefinen und konjugierten Diolefinen in Leichtöl vom Siedepunkt 40—200° haben S. S. Kurtz jun. und C. E. Headington[3]) eine neue physikalische Konstante, den „Refractivity Intercept", eingeführt.

Für einen bestimmten Kohlenwasserstofftyp ändert sich, wie in einem Diagramm gezeigt wird, der Brechungsindex linear mit der Dichte:

$$\text{Brechungsindex} = 0{,}5 \cdot \text{Dichte} + b,$$

wobei b die neue Konstante darstellt. Die einzelnen Kohlenwasserstofftypen unterscheiden sich also nur durch den Wert b und können so durch ihn gekennzeichnet werden:

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 202 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 505 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 21 (1937).

Kohlenwasserstofftyp	„Refractivity Intercept" $\left(\text{Brechungsindex} - \frac{\text{Dichte}}{2}\right)$
Paraffine	1,0461
Naphthene	1,0400
Aromaten	1,0627
Cyclische Monoolefine	1,0461
Kettenförmige Monoolefine	1,0521
Cyclische konjugierte Diolefine	1,0643
Kettenförmige konjugierte Diolefine	1,0877
Kettenförmige nichtkonjugierte Diolefine	1,0592

Diese neue Konstante wird vor allem bei der graphischen Analyse angewendet. „Refractivity Intercept" und Dichte einer chemisch behandelten oder unbehandelten Petroleumfraktion werden mit den entsprechenden Konstanten verschiedener Kohlenwasserstofftypen des gleichen Siedebereichs verglichen.

In einem Diagramm, in dem die Dichte gegen den „Refractivity Intercept" aufgetragen ist, sind die entsprechenden Werte von drei Kohlenwasserstofftypen eingetragen. Die graphische Analyse ist auf drei Komponenten begrenzt, und außerdem müssen diese drei im Diagramm ein Dreieck bilden. Liegt nun der Punkt des entsprechenden Wertepaares der zu untersuchenden Mischung, die sich aus den gleichen Kohlenwasserstofftypen zusammensetzt, innerhalb dieses Dreiecks, so ist eine Zusammensetzung aus den geometrischen Eigenschaften des Dreiecks zu berechnen. Diese graphische Analyse wird für Fraktionen vom Siedebereich von 30° C durchgeführt, da sich die Dichte bei verschiedenen Siedepunkten ändert, während der „Refractivity Intercept" vom Siedepunkt unabhängig ist. Die Zusammensetzung des Gesamtproduktes berechnet der Verfasser dann aus der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen.

Sind in einer Kohlenwasserstoffmischung mehr als drei Typen vorhanden, so müssen durch entsprechende chemische Behandlung wenigstens drei abgetrennt werden, von denen Brechungsindex und Dichte gemessen werden und deren Zusammensetzung dann graphisch bestimmt wird. Wenn andrerseits drei Kohlenwasserstofftypen aus der Kohlenwasserstoffmischung durch chemische Behandlung entfernt werden, die nicht mehr direkt untersucht werden können (chemische Veränderungen), so kann man Brechungsindex und Dichte dieser ternären Mischung aus den Daten und dem Volumen des Gesamtproduktes vor und nach der chemischen Behandlung berechnen, worauf seine Zusammensetzung ebenfalls graphisch bestimmt wird.

Bei der Durchführung der Gesamtanalyse werden die konjugierten Diolefine aus dem Ausgangsgemisch mit Maleinsäureanhydrid nach der Methode von O. Diels und K. Alder[1]) abgetrennt. Nach Entfernung

[1]) Ann. der Chem. **460**, 98 (1928); vgl. auch diese Ztschrft. **91**, 465 (1933).

der Reaktionsprodukte und des überschüssigen Maleinsäureanhydrids kann das zurückgebliebene Gemisch noch enthalten: Cyclische Olefine, kettenförmige Olefine, Aromaten, Naphthene und Paraffine. Aus diesem Gemisch werden die ersten drei mittels 91- und 98%iger Schwefelsäure nach der Methode von W. F. Faragher, J. C. Morrell und I. M. Levine[1]) entfernt, Brechungsindex und Dichte werden indirekt bestimmt und dann graphisch ausgewertet. Der Rückstand nach der Säurebehandlung enthält nur Naphthene und Paraffine. Etwa gebildete Polymerisationsprodukte werden durch Destillation entfernt. Die Zusammensetzung der bleibenden binären Mischung wird durch eine zweite graphische Analyse ermittelt.

Zur Untersuchung von Hydrierbenzinen, die nahezu frei von Olefinkohlenwasserstoffen sind, hat G. Pastonesi[2]) eine Methode beschrieben, die auf der Bestimmung der Dimethylsulfatzahl und des Anilinpunktes beruht. Diese beiden Werte sollen genügen, um Schlüsse über die Zusammensetzung des Benzins ziehen zu können.

Die bisher bekannten Methoden zur Trennung und Bestimmung der einzelnen Gruppen von Kohlenwasserstoffen können nach W. I. Karshew[3]) nicht auf die Untersuchung von Leicht- und Mittelölfraktionen von Schwelteeren übertragen werden. Es werden vielmehr, infolge des Gehaltes der letzteren an Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen, unbrauchbare Ergebnisse erhalten. Ebenso ist noch keine zuverlässige Methode zur Bestimmung von Sauerstoffverbindungen bekannt, bei der andere Gruppen von Kohlenwasserstoffen nicht ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen werden. H. Brückner.

Kautschuk, Gummi. Neue Methoden für die Bestimmung der wasserlöslichen Anteile im Kautschuk hat P. Dekker[4]) ausgearbeitet. Es wird beobachtet, daß der Gehalt an wasserlöslichen Anteilen bei eingedampftem Latex mit den üblichen Analysenmethoden stets zu niedrig gefunden wird. Der Gehalt des eingetrockneten Latexkautschuks an Serumanteilen beträgt 7—10%, während der Gehalt an wasserlöslichen Anteilen meist nicht höher als 4% gefunden wurde. Durch eingehende Versuche wird gezeigt, daß es durch Ausschütteln mit Wasser-Aceton nicht möglich ist, die Differenz zu erfassen, da vermutlich die Serumstoffe beim Trockenprozeß und insbesondere während der Vulkanisation chemischen Veränderungen unterliegen. Durch saure Extraktion soll nun im Trockenkautschuk bzw. im Vulkanisat der frühere Zustand der Serumstoffe herbeigeführt und damit die Extraktion ermöglicht werden. Für Rohkautschuk ergibt sich dann folgende Arbeitsweise: 2 *g* Kautschuk werden mit 80 *ccm* Xylol und 5 *ccm* Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt, bis der Kautschuk völlig gelöst ist. Dann fügt man 5 *ccm* Eisessig und 10 *ccm* Wasser zu und erhitzt die Lösung noch 3 bis 4 Stdn. unter öfterem Durchschütteln auf dem Wasserbad. Der Inhalt

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **85**, 109 (1931). — [2]) Annali Chim. Appl. **26**, 518 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3904 (1937). — [3]) Chem. der festen Brennstoffe (russ.) 8, 260 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4414 (1937). — [4]) Kautschuk **13**, 34 (1937).

des Kolbens wird in einen Destillierkolben übergeführt und mit 50 *ccm* heißem Wasser nachgespült. Das Xylol wird mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand im Kolben nach Filtrieren auf dem Wasserbad eingedampft und bei 100° getrocknet. Diese Arbeitsweise führte bei zahlreichen Kontrollen in allen Fällen zu richtigen Werten. Für Kautschukvulkanisate und für Kautschukmischungen wird die Methode variiert. Die Probe wird zuerst mit Aceton extrahiert. 2 *g* des extrahierten Kautschuks werden dann einige Stunden auf dem Wasserbad mit 80 *ccm* Xylol erhitzt. Darauf fügt man 5 *ccm* Eisessig zu und löst den Kautschuk durch Kochen am Rückflußkühler im Ölbad. Nach völliger Lösung fügt man weitere 5 *ccm* Eisessig mit 10 *ccm* Wasser zu und erhitzt 2 Stdn. im Ölbad auf 110—120°. Nun destilliert man wie bei der Analyse des Rohkautschuks das Xylol ab, filtriert und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird in 50 *ccm* Wasser aufgenommen, das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat nach dem Eindampfen bei 100° getrocknet.

Die Anwesenheit von Calcium- und Magnesiumverbindungen sowie von Leim und Gewebeanteilen stören die Analyse, so daß Abänderungen nötig sind. Ist in den Gummimischungen Leim enthalten, so wird der am Schluß des Analysenganges erhaltene wäßrige Extrakt mit 3 *ccm* einer 10%igen Bleiessiglösung versetzt, ½ Stde. stehen gelassen, filtriert, das überschüssige Blei gefällt, das Filtrat wieder eingedampft und bei 100° getrocknet. Die Anwesenheit von Gewebeanteilen verursacht Bildung von Acetaten und zusätzlichen wasserlöslichen Anteilen, die ebenfalls die Behandlung mit Bleiessig notwendig machen. Calcium entfernt man im Analysengang nach Ausfällung des Bleies durch Auskochen des Schwefelwasserstoffes, Alkalisieren mit Ammoniak und Fällen mit Ammoniumcarbonat. Aus dem Filtrat scheidet man das Magnesium mit Ammoniumphosphat ab.

Eine Methode zur Bestimmung des Schwefels im Gummi unter Verwendung von Tetraoxychinon als Titrationsindikator geben R. T. Sheen, H. L. Kahler und D. C. Cline[1]) an. Die Methode der Bestimmung beruht darauf, daß der als Sulfat vorliegende Schwefel mit einer bekannten Menge Bariumchlorid gefällt wird; nachdem auch Zink, Eisen und andere Metalle bei einem p_H-Wert von 8,3 beseitigt worden sind, wird im Filtrat der Metallfällung das überschüssige Bariumchlorid mit Natriumsulfat unter Verwendung von dem in USA. unter der Bezeichnung THQ im Handel befindlichen Indikator zurücktitriert. Der empfohlene Indikator ist eine Dispersion des Dinatriumsalzes des Tetraoxychinons in Kaliumchlorid. Der Farbumschlag erfolgt von Rot nach Gelb. Für eine Bestimmung sind bei großer Genauigkeit nur 20 Min. notwendig. Zur Ausführung der Bestimmung wird der Gummi bzw. dessen Schwefel nach einer der bekannten Methoden oxydiert. Von der erhaltenen Lösung wird soviel wie 1 *g* der Gummimischung entspricht in 50 *ccm* einer kalten 0,1 n-Bariumchloridlösung pipettiert. Nach

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 69 (1937).

Zugabe von Phenolphthalein wird so lange frisch dargestellte 10%ige Kalilauge zugefügt, bis die Lösung deutlich alkalisch reagiert. Der voluminöse Niederschlag von Zinkhydroxyd erübrigt die Verwendung von feinporigem Filtrierpapier; er wird mit Wasser sorgfältig gewaschen, wobei das Volumen der Waschflüssigkeit möglichst beschränkt bleiben soll. Das Filtrat und das Waschwasser werden auf ein Gesamtvolumen von 200 *ccm* gebracht. Zu 25 *ccm* der Lösung wird 0,02 n-Salzsäure bis zum Umschlag des Phenolphthaleins gegeben. Nachdem das gleiche Volumen Äthanol und 1 Tropfen des Indikators zugesetzt sind, wird mit Natriumsulfat bis zum Farbumschlag nach Gelb titriert.

Mit der Bestimmung des freien Kohlenstoffes in Gummimischungen haben sich E.W. Oldham und J.G. Harrison[1]) beschäftigt. Für die Bedürfnisse der Technik genügt es, so viel Gummimischung bzw. Vulkanisat mit Salpetersäure zu zersetzen, daß die Probe etwa 75 *mg* freien Kohlenstoff enthält. Zu diesem Zweck werden die Proben mit 10—15 *ccm* konz. Salpetersäure im offenen Becherglas übergossen und bleiben dann bei 60° bis zur völligen Lösung des Gummis stehen. Nunmehr setzt man weitere 50 *ccm* konz. Salpetersäure zu und erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbad. Man filtriert heiß durch einen Goochtiegel und wäscht mit Salpetersäure nach. Der Tiegelinhalt wird mit einem heißen Gemisch aus Essigsäure, Aceton und Chloroform mehrmals gewaschen. Dann werden der Reihe nach als Waschflüssigkeit verwendet: ein heißes Gemisch von Aceton und Chloroform im Verhältnis 1:1, heiße 10%ige Natronlauge, heiße 15%ige und schließlich heiße 5%ige Salzsäure. Der Rückstand wird 2 Stdn. bei 110° getrocknet und nach dem Abkühlen rasch gewogen. Wenn in dem Gummi Kieselsäure vorhanden ist, muß dem Rechnung getragen werden. Da der freie Kohlenstoff stets Bestandteile des Gummis absorbiert enthält, werden die Analysenresultate stets etwas zu hoch gefunden. Zur Korrektur setzt man die erhaltenen Werte gleich 105% der Theorie und reduziert die Ergebnisse entsprechend.

Die Messung der Plastizität von Kautschuk und Gummi nimmt J. Wilga[2]) mit einem Plastometer vor, das in eine Heizkammer eingebaut ist, die sämtliche inneren Teile des Plastometers gleichmäßig erwärmt. Es wird die Änderung der Dicke der Proben nach der Belastung gemessen und die Elastizität zahlenmäßig erfaßt.

Eine Anprallmaschine für die Kautschukprüfung hat G. J. Albertoni[3]) konstruiert. Mittels eines anprallenden Pendelhammers wird die Zugfestigkeitskurve aufgenommen. An Hand vieler Versuchsergebnisse und Diagramme wird die Brauchbarkeit der Vorrichtung gezeigt.

Eine Schnellbestimmungsmethode zur Gehaltsbestimmung von Latex hat A. Blondel[4]) ausgearbeitet, da seine Versuche mit dem Stormer-Viscosimeter gezeigt haben, daß der Kautschukgehalt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 278 (1937). — [2]) Przemysl Chem. **21**, 249 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1011 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 30 (1937). — [4]) Angew. Chem. **50**, 866 (1937).

des Latex durch eine Viscositätsmessung nicht exakt genug ermittelt werden kann. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Latex gestattet nach der Ansicht des Autors, den Kautschukgehalt rascher und zuverlässiger anzugeben, als dies durch Ermittlung des Trockengewichtes möglich ist. Die Methode soll den Bedürfnissen der Praxis völlig genügen.

Die chemischen Untersuchungsmethoden von Latex und Latexmischungen stellt D. E. Fowler[1]) im Zusammenhang dar. Die an sich bekannten Bestimmungsmethoden der Latexkonzentration, des Gehaltes an trockenem Kautschuk, an Ammoniak, Alkalien und Hexamethylentetramin, sowie des wasserlöslichen Anteils, des Acetonextraktes, des gesamten, des gebundenen und des freien Schwefels, die Menge des möglicherweise vorhandenen Kupfers, Magnesiums und der Stärke in Latex und Latexmischungen werden zu einem Analysengang zusammengefaßt.

Den „Quillard-Ofen" und die Unverbrennbarkeit macht L. G. Akobjanoff[2]) zum Gegenstand einer kritischen Untersuchung. Der Quillard-Ofen ist in Frankreich zur Prüfung der Brennbarkeit von Gummi offiziell eingeführt. Er besteht aus einem offenen Schamottebehälter, der vor Zugluft geschützt und elektrisch geheizt ist. Der Gummi wird erhitzt, bis Entzündung eintritt. Auf Grund von vergleichenden Versuchen muß das Verfahren gegenüber den üblichen Prüfmethoden als ein Fortschritt bezeichnet werden, obwohl die Apparatur noch manche Unvollkommenheit aufweist.

Über eine neue Methode zur Kontrolle des sauren Katalysators in der Hydrochlorierungsabteilung berichtet O. Tschaltykjan[3]). Die Synthese des Chloroprens wird häufig dadurch empfindlich gestört, daß die Oxydation des Kupferchlorürs die Ausbeute erheblich erniedrigt. Die Kontrolle der Konzentration an Kupferchlorür und Kupferchlorid im sauren Katalysator wird am besten erreicht durch Bestimmung des Oxydoreduktionspotentials der Kette: $Pt|CuCl, CuCl_2, HCl|KCl|KCl, Hg_2Cl_2|Hg|Pt$. Die Werte für Kupferchlorid/Kupferchlorür, gegen das Potential in ein Diagramm eingetragen, liegen auf einer Geraden. L. Hänel.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 63 (1937). — [2]) Rev. gén. Caoutchouc **13**, 13 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4873 (1937). — [3]) Synthet. Kautschuk (russ.) **5**, 15 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4301 (1937).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 116. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abderhalden, E. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 478, Abt. IV. Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 12. 1. Hälfte. Gerichtliche Medizin und Kriminalistik 378 [L].

Abel, E und Fabian, F. Mikro-Druckbürette 54.

Abrahamczik, E. Absorptionsapparat nach A. Friedrich für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung 50.

Abrams, R. K. Verwendung der flüssigen Amalgame des Zinks, Cadmiums, Bleis und Wismuts als Reduktionsmittel in der Maßanalyse 143.

Abramson, H. A. Elektrophorese-Zelle 138.

Abramson, H. A. und Grossman, E. B. Elektrophorese-Zelle 138.

Abramson, H. A., Moyer, S. L. und Voet, A. Senkrechte Mikro-Elektrophorese-Zelle 138.

Adam, E. und Krais, P. Bestimmung der Wasseraufnahme von Textilfasern 207.

Aden, Th. siehe Jander, G.

Adler, S. siehe Hayman, D. F.

Aitken, J. Über die Nebelkerne der Luft 82.

Ajtai, M. siehe Szebellédy, L.

Akamatu, H. und Sameshima, J. Über den kinetischen Reibungskoeffizienten von Filmen 366.

Akobjanoff, L. G. Untersuchung über den „Quillard-Ofen" und die Unverbrennbarkeit 464.

Albertoni, G. J. Anprallmaschine für die Kautschukprüfung 463.

Alder, K. siehe Diels, O.

Alexander, J. Bestimmung von Dextrin in Gegenwart von Leim 281.

Alexejewski, K. W. und Pikasin, J. S. Bestimmung der Halogene in organischem Material 347.

Allen, C. F. H. und Young, D. M. Halbmikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen 438.

Anderson, E. B. siehe Walters, W. P.; Wright, R. C.

Anderson, W. C. Über die Struktur des Kokses 456.

Angla, B. Bestimmung der Ester verschiedener ätherischer Öle 301.

Antener, Ilse. Farbreaktionen der Ketone und Aldehyde zum Nachweis der Ranzigkeit von Fetten und Ölen 442.

Archangelowa, S. L. Nachweis von Quecksilber und Arsen nebeneinander 125.

Arnfelt, H. Ausschaltung von Titrationsfehlern bei der Neutralisationsanalyse 143.

Artamonow, N. S. und Bachtiarowa, S. Ch. Bestimmung von freiem Arsentrioxyd in Calciumarsenit 184.

Ashton, F. L. Selen als Katalysator bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 244, 251.

Atkins, W. R. G. Bestimmung von Zink im Meerwasser 190.

Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. Änderung der Atomgewichtstabelle (9. Bericht) 123.

Auerbach, F. und Bodländer, Emma. Maltosebestimmung nach Willstätter und Schudel 170.

Auerbach, M. Untersuchung von Eigelb 166.

Axenow, J. und Slobodkina, S. Bestimmung des Säuregrades von Fetten unter feldmäßigen Bedingungen 357.

Bachtiarowa, S. Ch. siehe Artamonow, N. S.
Baerts, F. Bestimmung reduzierender Zucker in Handelsprodukten und Rohzuckern 277.
Baerts, F. und Binard, G. Bestimmung reduzierender Zucker in alkalischem Medium 278.
Baggesgaard-Rasmussen, H., Jackerott, K. A. und Jespersen, J. C. Bestimmung von Morphin in Opium nach der Kalkmethode 374.
Baier und Walter. Colorimetrische Bestimmung von Kreatinin 71.
Bailey, C. H. siehe Munz, E.
Bailey, L. H. Veraschungsmethoden für Getreideprodukte 258.
McBain, J. W. Titration von Carbonaten 184.
Balarew, B. Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 14, 15, 19.
Balavoine, P. Anwendung von Filtertiegeln bei der Allihnschen Methode 277.
Ballay, M. Tropfenprobe für galvanische Nickelüberzüge 215.
Baltes, J. siehe Kaufmann, H. P.
Barlow, E. J. siehe Pettingill, C.
Barritt, J. Bestimmung von Schwefel 208.
Barta, L. und Marschek, Z. Colorimetrische Bestimmung von Nicotin 198.
Baudoin, M. Bestimmung der schutzkolloiden Wirkung von Textilhilfsmitteln 285.
Bauer, K. H. und Hildebrandt, H. Halbmikrobestimmung von Morphin in Opium 373.
Bauer, O. siehe Heyn, E.
Baxter, G. P. und Kelley, W. M. Atomgewicht von Blei 124.
Baxter, G. P. und Tuemmler, F. D. Atomgewicht von Europium 124.
Bayor, E. H. und Kampf, L. Herstellung von Bindemittelfilmen ohne Unterlage 372.
Beamish, F. E. Bestimmung der Halogene in organischer Substanz mittels der Natriumperoxyd-Zukkermethode 350.
Beatty, S. A. und Gibbons, N. E. Messung der Verdorbenheit von Fisch 270.
Bechert, K. und Gerthsen, Chr. Atomphysik I. Allgemeine Grundlagen. II. Theorie des Atombaues 335 [L].
Beet, A. E. Selen als Katalysator bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 244.
Behr, L. D., Palmer, J. W., Blumenthal, G. und Clarke, H. T. Selektive Oxydation der Bromide in biologischen Flüssigkeiten 377.
Bell Telephone Laboratories. Sichtbarmachung von Fingerabdrücken 383.
Benedetti-Pichler, A. A. Analyse eines roten und eines schwarzen Pigments auf altchinesischen „Orakelknochen" 77.
Benson, H. K. siehe Partansky, A. M.
Berraz, G. siehe Christen, C.
Beutel, E. Untersuchung von Textilfasern mittels der trockenen Destillation 205.
Beutel, E. und Grünsteidl, E. Mikro - Trockendestillation zur Untersuchung von Textilfasern 205.
Bewell, E. R. Bestimmung der Kochgüte von Kartoffeln 198.
Biegler, P. Bestimmung des Milchfettgehaltes in Sahneheringen 269.
Biel, W. Bestimmung des Morphingehaltes in Tinct. Opii simpl. 374.
Biget, M. P. Prüfverfahren zur Kontrolle von galvanischen Nickel- und Chromüberzügen 214.
Binard, G. siehe Baerts, F.
Binnington, D. S. Apparat zur Mikro-Brombestimmung 56.
Bitskei, J. Jodometrische Zuckerbestimmung 276.
Bjerrum, N. p_K-Wert des Methylorange 342.
Blancheteau, P. siehe Vila, A.
Bléger, J. siehe Sabetay, S.
Blish, M. J. siehe Sandstedt, R. M.
Blish, M. J. und Sandstedt, R. M. Bestimmung des Gasbildungsvermögens der Mehle 256.
Blom, A. V. Prüfung von Chlorkautschuklacken 213.
Blondel, A. Schnellbestimmung des Gehaltes von Latex 463.
Blum, W. Relativer Wert von Kurzzeit- und Freiluft-Korrosionsversuchen 221.
Blumenthal, G. siehe Behr, L. D.
Bock, H. siehe Schneider, G. G.
Bode, C. E. siehe Sandstedt, R. M.

Bode, G. siehe Micheel, F.
Bodländer, Emma siehe Auerbach, F.
Böck, F. und Lock, G. Bestimmung des Chlors neben Brom in organischen Verbindungen 352.
Boll, H. siehe Lambris, G.
Bolotow, M. P. Elektrochemische Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink in Lebensmitteln 154.
Bolton, E. R. und Williams, K. A. Über die Verfälschung von Walöl durch Brennöl 359.
Bordeianu, C. V. Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen 438.
Borodina, O. J. Isolierung und Untersuchung der Lignosulfosäuren der Sulfitzellstoffablaugen 221.
Bossin, A. G. und Ginzburg, S. Ch. Bestimmung der Blausäure in Lebensmitteln nach Liebig und Denigès 265.
Bossin, A. G. und Jofan, S. S. Volumetrische Bestimmung kleiner Zinkmengen 60.
Bourdouxhe, J. siehe Thyssen, H.
Bradford, J. A., Harlan, W. R. und Hanmer, H. R. Apparatur zum Verrauchen von Zigaretten 203.
Bradford, J. A., Harlow, E. S., Harlan, W. R. und Hanmer, H. R. Untersuchung von Zigarettenrauch 202.
Brecher, C. Titration des Ammoniaks bei der Mikro-Kjeldahl-Bestimmung 149.
Breiter, S. Biologische Bestimmung kleiner Arsenmengen in organischem Material 437.
Brereton, J. G. siehe Herrington, B. L.
Brettner, P. siehe Röscheisen, P.
Breuer, F. Mikrowägetechnik 47. — Mikrobestimmung von Stickstoff nach Dumas mit sofort verfügbarem luftfreien Kohlendioxyd 148.
Brewer, A. K. Atomgewicht von Rubidium 124.
Brice, B. A. siehe Keane, J. C.
Bright, H. A. Prüfung des Arsentrioxyds zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen 184.
British Thomson-Houston Co. Bestimmung von Quecksilberdämpfen in Luft 262.
Britzke, E. V. und Hoffmann, E. Herstellung von kleinen Einwagen hygroskopischer Substanzen 52.
Brückner, K. Bestimmung von Legierungsbestandteilen 253.
Brüning, A. Nachweis von Blut an der Schußwaffe und am Geschoß 380.
Brüning, A. und Schnetka, M. Nachweis von Metallspuren an Schußverletzungen 378.
Bruins, P. E. Apparatur zur Herstellung von einheitlichen Prüffilmen aus Schellack und anderen Materialien 372.
Buch, K. Lichtelektrische p_H-Bestimmung und Neutralisationsanalyse 106.
Buchkremer, J. siehe Weltzien, W.
Büter, H. siehe Kaufmann, H. P.
Bullard, R. H. Nachweis von Zinn, besonders in Gegenwart von Antimon 130.
Burford, R. O. siehe Koehler, W. A.
Burkhardt, R. siehe Rath, H.
Burkhart, W. Bestimmung von Fluor 97.
Burriel, F. siehe del Campo, A.
Busch, Fr. siehe Jander, G.
Busch, M. Bestimmung von Halogen in organischen Stoffen 349.
Buse, H. Konduktometrische Aschebestimmung in Zuckerprodukten 273.
Butescu, D. Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen 348, 352.

Cadenbach, G. Bestimmung des Fluorgehaltes in fluorhaltigen Substanzen 354.
del Campo, A., Burriel, F. und Escolar, L. G. Photoelektrische Bestimmungsmethoden 142.
Camps-Campins, F. siehe Valdez, R.
Canal, F. Glasfilterröhrchen 54.
Carli, B. siehe Garelli, F.
Carnahan, F. L. siehe Rescorla, A. R.
Cauer, H. Bestimmung der Nebelkerne der Luft 83. — Siehe auch Quitmann, E.
Chait, K. B. Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Nahrungsmitteln 159.

Chambard, P. Bestimmung des Fettes im Leder 166.
Chandelle, R. und Etienne, H. Bestimmung von Kohlendioxyd in natürlichen Carbonaten 183.
Chandlee, G. C. siehe Knapper, J. S.
Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Bd. I. Die Untersuchung der nichtmetallischen Stoffe 282 [L].
Chien, S. L. und Shih, T. M. Colorimetrische Bestimmung des dreiwertigen Eisens 57.
Chou, T. P. siehe Liu, Y. P.
Christen, C. und Berraz, G. Chemische Wasseranalyse 189.
Christensen, B. E. siehe Williams, R. J.
Cieleszky, W. siehe Szép, E.
Clark, E. P. Mikrobestimmung von Halogen in organischen Substanzen 348.
Clark, R. E. D. Empfindliche Reaktionen auf Zinn 58. — Colorimetrische Bestimmung von Zinn mit Toluol-3, 4-dithiol 58.
Clarke, H. T. siehe Behr, L. D.
Clarke, S. G. Bestimmung der Dicke von Überzügen 215.
Cleve, H. Refraktometrische Bestimmung des Ölgehaltes im Mais 357.
Cline, D. C. siehe Sheen, R. T.
Cobb, J. W. siehe Greenwood, H. D.
Cocking, T. und Middleton, G. Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen und Gewürzen 300.
Cola, G. Bestimmung von Schwefel im Extrakt der Seidenrinde 286.
Collander, R. Bestimmung des spezifischen Gewichtes 134.
Cooke, S. R. B. Hydraulischer Kurzkolonnen-Schlämmapparat für Untersiebkorngrößen 76.
Costeanu, N. D. Nachweis und Bestimmung von Ammoniak in Wasser 264.
Courtois, J. siehe Fleury, P.
Craig, K. A. siehe Knapper, J. S.
Crews, S. K. Nachweis von Rheum rhaponticum in Rhabarberpräparaten 304.
Mc Crosky, C. R. siehe Huff, E. R.
Csiszár, J. Schnellbestimmung von Acetoin-Diacetyl in Butter 356.
Dadlez, J. Nachweis von Blutspuren auf in Wasser befindlichen Gegenständen 380.
Dahle, D. Bestimmung des Fluors 93.
Damany, M. Bestimmung der Verunreinigung von Ölen durch Wasser 368.
Danckwortt, P. und Hotzel, J. Bestimmung der Tillmansschen Chloraminzahl bei ätherischen Ölen 301.
Danilow, S. N. und Risow, S. M. Zur Analyse der Viscose 208.
Daubner, W. Trennung des Mangans von Aluminium- und Eisensalzen und die maßanalytische Bestimmung dieser Metalle 309.
Davis, C. F. und Wise, M. Selen als Katalysator bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 244.
Dawitaschwili, J. siehe Tananajew, I. W.
van Dedem, G. W. Chemische Trennung von Erdöl-Emulsionen 368.
Dehove, R. und Dessirier, L. Nachweis und Bestimmung von Diacetyl in Butter 443.
Dekker, P. Bestimmung der wasserlöslichen Anteile im Kautschuk 461.
Delbart, G. und Lieutaud, J. Chemische Schnellmethoden in der Stahluntersuchung 58.
Delépine, M. Metallverbindungen der Dithiocarbaminsäure, der Mono- und der Dialkyldithio-carbaminsäuren 315, 316.
Demesse, J. Schnellkontrolle der Schutzraumluft 262.
Denis, W. Bestimmung von Schwefel in Eiweißstoffen 392.
Déribéré, M. Tabelle wichtiger Fluorescenzindikatoren 341. — Verwendung von Naphtholderivaten als Fluorescenzindikatoren 341. — Mischindikatoren 342.
Desha, L. J., Sherrill, R. E. und Harrison, L. M. Beziehung zwischen Fluorescenz und Wasserstoff-Ionen-Konzentration 341.
Dessirier, L. siehe Dehove, R.
Destrée, G. Qualitative und quantitative Untersuchung von Fleisch auf Sulfite 188.

Diels, O. und Alder, K. Anlagerungen von Di-en-Kohlenwasserstoffen 460.
Diemair, W., Strohecker, R. und Keller, H. Beitrag zur Kenntnis flüchtiger Schwefelverbindungen 385.
Dienske, J. W. siehe Sjollema, B.
van Dijk, J. A. und Jacobs, J. C. Genauigkeit der Bestimmung von Kohlenoxyd bei niedrigem und hohem Kohlenoxydgehalt im Gas 457.
Dinelli, D. siehe Piutti, P.
Dingemans, J. J. Erkennung von Akundfasern in Kapok 286.
Dörle, E. siehe Winterfeld, K.
Dolinski, P. I. Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in feuerfesten Materialien 75.
McDonald, J. A. Bestimmung des Theobromins in Kakaobohnen 450.
Donn, L. Bestimmung des Anilinpunktes von Erdölfraktionen 458, 459.
Downs, C. E. siehe Harding, V. J.
Dräger, O. H. Nachweis von Senfgas 215.
Drageant, H. Bestimmung des aktiven Chlors in Entfärbungslösungen 299.
Dratschew, S. und Karelskaja, T. Bestimmung der Härte in natürlichen Wässern 191.
Drosd, I. F. siehe Rasskin, L. D.
Druce, G. Magnesiumperchlorat als Trockenmittel 16, 20.
Dubinski, N. siehe Stschigol, M.
Dubský, J. V. und Šindelář, V. Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure 225, 238.
Dumanski, A. W. und Neumann, O. W. Bestimmung des kolloidal gebundenen Wassers 143.
Dushman, S. Capillar-Quecksilber-Lampe 138.
Duthie, D. W. Bestimmung von Tannin in Kakaokernen 447.
Dworkina, K. M. siehe Zybassow, W. P.
Dwyer, F. P. Nachweis von Cadmium 130.
Dykman, W. N. und Heinecke, W. Sichtbarmachung von Fingerabdrücken 383.
Dymschitz, S. A. siehe Zybassow, W. P.

Edelstein, S. M. Prüfung auf Mercerisation in Gegenwart von Farbstoffen 297.
Eggers, B. G. Bestimmung der freien und der gebundenen schwefligen Säure in Obstkonserven 451.
Ehrlich, J. Feststellung von Radierstellen auf Dokumenten 382.
Eichler, H. Über die Indikatoreigenschaften von Verbindungen, die gleichzeitig mehrere für Indikatoren charakteristische Atomgruppen enthalten 344.
Eisner, A. siehe Fisher, C. H.
Ellinger, H. Lichtelektrisches Colorimeter 142.
Ellis, D. A. und Jonas, R. A. Die Maleinsäure-Anhydridzahl, eine neue Konstante für Öle 440.
Elsdon, G. D. u. Mayne, Catherine. Untersuchung von Ingwer 453.
Endo, M. siehe Tanaka, S.
Englis, D. T. und Lynn, E. G. Bestimmung reduzierender Zucker 278.
Escolar, L. G. siehe del Campo, A.
Escribano, A. siehe Moles, E.
Etienne, A. D. siehe Schicktanz, S. T.
Etienne, H. siehe Chandelle, R.
Eva, W. J., Geddes, W. F. und Frisell, B. Bestimmung des Gasbildungsvermögens der Mehle 256.
Evans, U. R. Tropfenversuch zur Korrosionsprüfung 221.
Exton, W. G. Elektroskopometer für absolute und vergleichende Messungen der Lichtabsorption 143.

Fabian, F. siehe Abel, E.
McFadyen, D. E. siehe Kimball, R. H.
Fajans, K. und Paneth, F. Fällungs- und Adsorptionsregel 21.
Fang, H. Y. und Sah, P. P. T. Mikrobestimmung des Molekulargewichtes organischer Substanzen 135.
Fedorow, L. A. und Schrabstein, R. A. Zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser 193.
Fedorowa, W. S. und Ssolowjewa, A. N. Volumetrische Bestimmung von Arsen in Nahrungsmitteln 158.

Feigl, F. Bestimmung von Fluor 97. — Zur analytischen Verwendung von Sulfin-und Seleninsäuren 185. — Organische Reagenzien in der anorganischen Analyse 185.
v. Fellenberg, Th. Bestimmung kleinster Fluormengen in Lebensmitteln 360. — Bestimmung von Arsen in organischen Stoffen 437.
v. Fellenberg, Th. und Lunde, G. Geochemie des Jods 90.
Fenske, M. R. siehe Rescorla, A. R.
Ferguson, G. W. siehe Parry, E. J.
Fernández, O. und Socias, L. Bestimmung von Santonin 304.
Feyto, A. siehe Ibarz, J.
Finck, J. L. Apparat zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Stoffen bei hohen Temperaturen 75.
Fincke, H. und Niemeyer, P. Nachweis eines Lecithinzusatzes zu Kakaoerzeugnissen 74.
Findeisen, W. Über die Nebelkerne der Luft 81.
Fink, F. siehe Kácl, K.
Firssow, N. A. Charakterisierung von Fisch- und Fleischprodukten 270.
Fischer, Emil J. Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung 284 [L].
Fischler, M. und Kretzdorn, H. Bestimmung der schwefligen Säure in Süßmosten 74.
Fisher, C. H. und Eisner, A. Extraktionsmethoden zur Bestimmung der Säuren in Teer 371.
Fleury, P. und Courtois, J. Fällung der Zucker und mehrwertigen Alkohole durch die Hydroxyde der Schwermetalle in alkalischen Flüssigkeiten 281.
Fortune, W. B. und Mellon, M. G. Bestimmung der Durchlässigkeitskurven einer Reihe von Neutralisationsindikatoren 343.
Foster, L. S. und Gruntfest, I. J. Universalindikator nach Yamada 341.
Fournier, H. Mikroskopische Untersuchung der Korrosion von leichten Aluminiumlegierungen 221.
Fowler, D. E. Chemische Untersuchungsmethoden für Latex und Latexmischungen 464.
Frahm, E. D. G. und Koolhaas, D. R. Refraktometrische Bestimmung von Öl in Aleuritessamen 440.
Francis, A. C. Schnellbestimmung von Fett in Schokolade 450.
Frehden, O. Probe auf Verdorbenheit von Fetten 444.
Friedrich, A. Mikrobüretten 54.
Frisell, B. siehe Eva, W. J.
Fritz, E. Nachweis eines Nahschusses 378.
Frosch, C. J. siehe Hauser, E. A.
Fuchshuber, H. Siliciumbestimmung durch direkten Kieselsäureaufbau 421.
Funke, S. siehe Kaufmann, H. P.
Furssina, M. M. siehe Korenman, I. M.

Gad, G. Colorimetrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs 264.
Gallo, G. Bestimmung des Kupfers als Kupferl-sulfid 140.
Gardner, R. Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen 300.
Garelli, F. und Carli, B. Bestimmung von Arsen in organischer Substanz 437. — Bestimmung von Phosphor in organischer Substanz 437.
Garelli, F. und Saladini, B. Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen 438.
Gasparini, O. Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen 64, 348.
Gazzi, V. Untersuchung von Tomatenkonserven 451.
Gebauer, A. siehe Mayr, C.
Gebauer-Fülnegg, E. u. Petertil, E. Gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Chlor in organischen Verbindungen 353.
Geddes, W. F. siehe Eva, W. J.; Lehberg, F. H.
Gerber, N. und Co. m. b. H. Volumetrische p_H-Bestimmung 340.
German, W. L. und Vogel, A. I. Puffergemische für das p_H-Gebiet 1,1—6,3 345.
Gerthsen, Chr. siehe Bechert, K.
Giacalone, A. und Indovina, R. Reaktion zwischen Jod, Alkali und Magnesiumsalzen 61.
Giammarino, Pia. Bestimmung von Fluor mit Lanthan 96. — Siehe auch Perrier, C.

Gibbons, N. E. siehe Beatty, S. A.
Gicklhorn, J. Mikrobestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern 133, 134.
Gicklhorn, J. und Nistler, A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes 133.
Gieseking, J. E. und Snider, H. J. Aufschluß für stark aluminiumhaltige Silicate 436.
van Gils, G. E. Über Elektrophorese 139.
Ginzburg, S. Ch. siehe Bossin, A. G.
Glassmann, P. und Kantorer, J. Bestimmung von Wasser in Konditoreiwaren 259.
Glatzel, H. Nahrung und Ernährung 255 [L].
Gleu, K. und Pfannstiel, K. Nachweis von Blutspuren 381.
Gleu, K. und Rehm, K. Atomgewicht von Ruthenium 124.
Godward, L. W. N. und Ward, A. M. Abscheidung des Phosphat-Ions als Ammoniumphosphormolybdat 125.
Goldowski, Natalie. Untersuchung des Verlaufs der Korrosion an Hand von Kontaktphotographien 220. — Coloriskopische Untersuchung der Korrosion von Metallen 221.
Golmow, W. P. Zur chemischen Untersuchung des Verderbens von Fischen 269. — Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in Fischen 271.
Gorjajew, M. I. Bestimmung der Dichte der Butter 355.
Gorke, H., Köppe, E. und Staiger, F. Messung der Wirkung einiger hypsochromer und bathochromer Gruppen auf die Farbe von Azobenzol 344.
Govaert, F. Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen nach der Natrium-Ammoniak-Methode 351.
Goy, S. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium in Bodenauszügen, Pflanzenaschen usw. 2, 436.
Grant, G. A. siehe King, E. J.
Grant, J. Untersuchung von Textilien mit Hilfe der Fluorescenzmikroskopie 286.
Greenwood, H. D. und Cobb, J. W. Über die Struktur des Kokses 456.
Grewe, Emily. Prüfung der Stabilität der durch Schlagen von Butter, Zucker und Ei erzeugten Emulsion 358.
Griebel, C. Unterscheidung von Orangeat aus Apfelsinenschalen und solchem aus Pomeranzenschalen 197.
Griebel, C., Schloemer, A. und Zeglin, H. Über fluorhaltige, gesundheitsschädliche Aprikosenpulpe 196.
Groff, J. Bestimmung der Viscosität eines Schmieröls mittels eines Nomogrammes mit Kennlinien 369.
Groß, Ph., Steiner, H. und Krauss, F. Mikromethode zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Diazoessigesters 136.
Grosskopf, K. Nachweis von geringen Mengen Quecksilber in Luft 262.
Grossman, E. B. siehe Abramson, H. A.
Grote, I. W. Textilanalysen 288.
Grünsteidl, E. siehe Beutel, E.
Grundmann, W. siehe Hiltner, W.
Gruntfest, I. J. siehe Foster, L. S.
Guerbet, A. Bestimmung von Jod in kohlenstoffarmen Verbindungen 351.
Guillot siehe Vizern.
Gunn, C. und Venables, P. F. R. Bestimmung von Lebertran in Malzextrakt mit Lebertran 304.
Gurewitsch, B. S. siehe Romysch, L. F.
Gurewitsch, M. L. siehe Wepritzkaja, W. F.
Gurewitsch, W. G. und Wendt, W. P. Bestimmung geringer Mengen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in der Luft 263.
Gurewitsch-Makarowa, L. I. Kennzeichnung der Güte von Pökelfleisch 188.
Guss, L. S. siehe Kolthoff, I. M.

Haberstock, J. siehe Strohecker, R.
Hackl, O. Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Fluorbestimmung in Silicatgesteinen 92.
Hähnel, S. siehe Du Rietz, C.
Härtel, F. und Sölling, J. Vereinheitlichung der Untersuchungsverfahren für Kakaoerzeugnisse 448.

Hahn, A. und Kretschmann, A. Colorimetrische p_H-Bestimmung mit dem Bürkerschen Hämoglobinometer 339.
Hahn, O. Gesetzmäßigkeiten bei der Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen 21.
Hamer, F. M. Bestimmung von Jod in selenhaltigen organischen Verbindungen 352.
Hanmer, H. R. siehe Bradford, J. A.
Hansen, A. Bestimmung von Arsen in organischen Stoffen 437.
Hanuš, J. und Vořišek, J. Bestimmung der schwefligen Säure in getrocknetem Obst 451.
Harding, V. J. und Downs, C. E. Zuckerbestimmung 280.
Hardt, H. B. siehe Kiehl, S. J.
Harlan, W. R. siehe Bradford, J. A.
Harlow, E. S. siehe Bradford, J. A.
Harris, Th. H. siehe Spies, J. R.
Harrison, J. G. siehe Oldham, E. W.
Harrison, L. M. siehe Desha, L. J.
Hartley, G. S. Azoindikatoren mit quaternärer Ammoniumgruppe 342.
Hartweg, L. siehe Kaufmann, H. P.
Haslewood, G. A. D. siehe King, E. J.
Hauser, E. A. und Frosch, C. J. Capillarchemie und Mikroskopie im Fluorescenzlicht 138.
Hayman, D. F. Handhabung und Wägung von Absorptionsröhren bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 49.
Hayman, D. F. und Adler, S. Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Dumas-Pregl in Pyrimidinabkömmlingen 146.
Headington, C. E. siehe Kurtz, S. S. jun.
Hecht, F. Anwendung der Filterbecher in der quantitativen Mikroanalyse 55.
Heess, W. Bestimmung des Schriftalters in Urkunden 382.
Heinecke, W. siehe Dykman, W. N.
Heller, K. und Patzelt, G. Bestimmung von Halogen in organischen Stoffen nach Gasparini 348.
Henning, H. J. Textilprüfung 206.
Hermance, H. W. Capillaranalyse 76.
Hermans, P. H. Über die Konstitution der Borsäuren und ihrer Derivate 68.
Hernler, F. und Pfeningberger, R. Methoden zur Bestimmung des Fluors 101.
Herrington, B. L. und Brereton, J. G. Nachweis von Kupfer in Legierungen 142.
Hershberg, E. B. und Wellwood, Gertrude W. Kohlendioxydentwickler für die Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Dumas 51.
Herwig, W. Apparat zur Bestimmung von Schwefel in Stahl und Eisen 102.
Heyn, E. und Bauer, O. Korrosionsuntersuchung 217.
Heyrovsky, J. Polarographie 1.
Hickson, E. F. Eigenschaften und Prüfverfahren von Markierungsfarben 213.
Hildebrandt, H. siehe Bauer, K. H.
Hilditch, T. P. Untersuchung der Fettsäuren des Milchfettes 265.
Hiles, J. und Mott, R. A. Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes von Koks 456.
Hillebrand, W. F. Vanadingehalt in Gesteinen 93.
Hillig, F. Colorimetrische Bestimmung von Milchsäure in Tomatenerzeugnissen 194.
Hiltner, W. und Grundmann, W. Potentiometrische Bestimmung von Zink mit Natriumsulfid 44.
Hiltner, W. und Seidel, Luzia. Quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan, Saxoniametall und ähnlichen Legierungen 44.
Hochberg, S. und La Mer, V. K. Mikrobestimmung der Dichte 132.
Hönig, M. und Spitzer, J. Über Lignosulfosäuren 222.
Hönigschmid, O. und Menn, W. Atomgewicht von Phosphor 124.
Hönigschmid, O. und Wittner, F. Atomgewichte von Neodym und Cassiopeium 124.
Hoffman, J. I. und Lundell, G. E. F. Fällen und Glühen von Magnesiumammoniumphosphat 15, 20.

Hoffmann, E. Bestimmung der Zusammensetzung einer Suspension 142. — Siehe auch Britzke, E. V.
Hohner, H. siehe Täufel, K.
Holleck, L. Die analytische Bestimmung des Europiums in Gemischen seltener Erden mit Hilfe des Polarographen 161. — Umwandlungserscheinung am Samarium-Ion in wäßriger Lösung 162.
Holmberg, C. O. siehe Parsons, L. B.
Holmow, W. P. siehe Golmow, W. P.
Holmström, J. G. siehe Malmberg, C. J. G.
Holsten, K. Technik und Bedeutung des Bleinachweises im Schußbild 378.
Holzman, E. und Suknarowski, S. Wasserbestimmung in Abfallsäuren der Mineralölraffination 370.
Hommes, K. J. Einfluß des Lichtes auf die Zersetzung und Aufspürung von Blut 380.
Horner, G. Bestimmung von Kupfer in Tomatenpüree 154.
Hornke, W. Schnellbestimmung von Kalk und Magnesia 60.
Hotzel, J. siehe Danckwortt, P.
Howard, H. C. Erschütterungsdämpfung für Mikrowaagen 46.
Howell, H. C. siehe Schweyer, H. E.
Hübscher, J. Vereinfachung der betrieblichen Verseifungszahlbestimmung 443.
Hünlich, R. Chemische und mikroskopische Methoden zur Unterscheidung der Zellwollen 291.
Huff, E. R. und Mc Crosky, C. R. Darstellung von Kupferselenat 246.
Huss, H. Nachweis von Kakaoschalen 450.

Ibarz, J. und Feyto, A. Konduktometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Kupfer$_{II}$-Ion und Kaliumferrocyanid 141.
I. G. Farbenindustrie A.-G. Methode zum Anzeigen von Poren in schützenden Überzügen 214.
Ignatowitsch, W. A. Bestimmung des Zusatzes von Bitterkrautsamen in Mehl 259.
Illari, G. Bestimmung von Halogenen in organischen Stoffen 348.
Ilmenew, M. I. Bestimmung des Kaliums durch Titration als phosphormolybdänsaures Salz 436.
Indovina, R. siehe Giacalone, A.
Institution of Petroleum Technologists. Bestimmung des Anilinpunktes von Erdölfraktionen 458.
Internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung. Methoden zur Zuckeruntersuchung 281, 282.
Internationaler Verein Lederindustrieller Chemiker. Bestimmung des Fettes im Leder 166.
Iochelsson, D. B. Bestimmung von Kartoffel- und Weizenstärke in Wurstwaren 187.
Ipolyi, K. Bedeutung und Bestimmung des Säuregehaltes gerbsäurehaltiger Tinten 76.
Iwai, S. siehe Matsui, M.

Jablonski, L. Bestimmung des Fettes im Leder 166.
Jaboulay, E. Schnellbestimmung von Kobalt in Stählen 58.
Jacewiczówna, J. siehe Pfanhauser, J.
Jackerott, K. A. siehe Baggesgaard-Rasmussen, H.
Jacobs, J. C. siehe van Dijk, J. A.
Jampolskaja, M. siehe Waissman, G.
Jander, G., Busch, Fr. und Aden, Th. Die Vorgänge in wäßrigen Lösungen von Stannaten bei Veränderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration durch Salzsäure 404, 405.
Janot, M. M. und Mouton, M. Gravimetrische Bestimmung des Santonins in Wurmsamen 304.
Janssen, G. R. Bestimmung der Milchpulverproteine in Milchschokolade 451.
Jány, J. und Morvay, A. Vergleichende Versuche zur Extraktion fetthaltiger Stoffe 166.
Jarczynski, R. siehe Schöberl, A.
Jeanprêtre, J. Nachweis von Sorbit in Wein 455.
Jespersen, J. C. siehe Baggesgaard-Rasmussen, H.
Jesser, H. und Thomae, E. Jod-Luft-Untersuchungen 305.
Jofan, S. S. siehe Bossin, A. G.
Jonas, R. A. siehe Ellis, D. A.

Joseph, F. siehe Kaufmann, H. P.
Josephson, K. Bestimmung von Maltose 170.
Jüttner, H. Unterscheidung von Raffinade, Weißzucker und Melis 275.

Kácl, K. und Fink, F. Bestimmung von Kreatinin in Bouillonersatzmitteln 189, 267.
Kahane, E. Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen 437.
Kahane, E. und Tomescu, T. Bestimmung von Jod in organischen Substanzen 353.
Kahler, H. L. siehe Sheen, R. T.
Kalmanowitsch, F. Bestimmung von Lignin in Bastfasern 206.
Kambara, S. siehe Matsui, M.
Kampf, L. siehe Bayor, E. H.
Kantorer, J. siehe Glassmann, P.
Karácsonyi, L. Nachweis von Gerstenmehl neben Weizen- und Roggenmehl 257.
Karaoglanov, Z. und Sagortschew, B. Zur Fällung und Adsorption von Niederschlägen 29.
Karelskaja, T. siehe Dratschew, S.
Karjakin, J. W. und Winogradow, W. N. Indirekte Bestimmung von Mischungen des Eisens und seiner Oxyde 58.
Karshew, W. I. Trennung und Bestimmung der einzelnen Gruppen von Kohlenwasserstoffen 461.
Kaufmann, H. P. Dienometrie und Dienzahl 440.
Kaufmann, H. P. und Baltes, J. Dienometrie des Anthracens 372.
Kaufmann, H. P., Baltes, J. und Büter, H. Dienometrie des Anthracens 372. — Jodometrische Bestimmung der Dienzahl 440.
Kaufmann, H. P., Baltes, J. und Hartweg, L. Dienometrische Bestimmung des Anthracens in Rohanthracen und Anthracenölen 371.
Kaufmann, H. P., Baltes, J. und Joseph, F. Bestimmung der Dienzahl ätherischer Öle 441.
Kaufmann, H. P. und Funke, S. Maßanalytische Bestimmung von Wasser in Fetten, Butter und Margarine 439. — Bestimmung der Hydroxylzahl mit Acetylchlorid und Pyridin 442.
Kaufmann, H. P. und Hartweg, L. Meso- und Mikrobestimmung der Jodzahl und der Dienzahl 441.
Keane, J. C. und Brice, B. A. Photoelektrische Bewertung von Weißzuckern und ihren Lösungen 275.
Kehren, M. Bestimmung des Kupfers in Textilien 206. — Colorimetrische Bestimmung von Kupfer und Mangan in Textilien 206. — Beeinflussung des Mackey-Testes durch ungenaue Abmessungen der Apparatur 288. — Bestimmung und Vorkommen von Mangan in Textilien 289.
Keller, H. siehe Diemair, W.
Kelley, W. M., siehe Baxter, G. P.
Kennedy, Th. Bestimmung von Farbstoffen in gebrauchten Farbbädern 299.
Kiehl, S. J. und Hardt, H. B. Beobachtungen beim Glühen von Magnesium-Ammoniumphosph at 15, 20.
Kielland, J. Colorimetrische Schnellbestimmung des Kaliums 435.
Kilpatrick, M. siehe Panepinto, F. W.
Kimball, R. H., Wittenburg, H. H. und McFadyen, D. E. Verbesserte Halbmikro- und Mikro-Stickstoffbestimmung nach Carius 151.
Kimura, K. und Kumakura, S. Nachweis der beginnenden Zersetzung von Fischfleisch 271.
Kimura, W. Titrimetrische Halbmikrobestimmung von organisch gebundenem Halogen 350.
King, A. Unterscheidung von Glucose, Saccharose und Lactose 281.
King, E. J., Haslewood, G. A. D. und Grant, G. A. Zuckerreagens von Harding 280.
Kirner, W. R. Mikrowaagenraum 46.
Kitching, A. F. Titration von Carbonaten 184.
Kitto, W. H. Beiträge zur Wasseranalyse 190.
Klauer, H. und Specht, W. Über das Auftreten von Bernsteinsäure bei toxikologischen Analysen 384.
Kleinert, R. und Zimmermann, E. Bestimmung des Öles in Kamillenblüten 301.

Klemen, R. und Škerlak, T. Beitrag zur Maltosebestimmung nach Bertrand 169.
Kloz, G. Indikatorpapier 342.
Kmínek, M. Über die oxalogenen Stoffe in der Rübe 274.
Kmínek, M. und Simák, C. M. Bestimmung der organischen Stoffe in Abwässern 193.
Knapper, J. S., Craig, K. A. und Chandlee, G. C. Phenylarsinsäure als Reagens auf Zinn 59, 130.
Kobayasi, R. siehe Tanaka, Y.
Köhler, E. siehe Linck, G.
Koehler, W. A. und Burford, R. O. Porigkeitsproben für mit Zink überzogenes Eisen 214.
König, E. Prüfung und Beurteilung von Benzolwaschölen 364.
Köppe, E. siehe Gorke, H.
Koetschau, R. Extinktionskoeffizient und Extinktionsquotient 363. — Farbtyp und Farbtiefe 363.
Kofler, L. Bestimmung des Brechungsexponenten von Schmelzen 135.
Kolomatzki, D. J. und Stepanzow, L. I. Bestimmung der Stabilität von Flugzeugölen 364.
Kolthoff, I. M. und Guss, L. S. Dissoziation von Säure-Basen-Indikatoren in reinem Methanol 344.
Kolthoff, I. M. und Lingane, J. J. Potentiometrische Prüfung der Genauigkeit der Rhodanidtitration mit Quecksilber$_{II}$-salz 44.
Kolthoff, I. M. und Moltzau, R. Nachfällung von Zinksulfid mit Mercurisulfid 59.
Komagata, S. Über Elektrophorese 139.
Komm, E. und Leinbrock. Colorimetrische Bestimmung von Kreatinin 71.
Kondaiah, K. siehe Rane, M. B.
Koolhaas, D. R. siehe Frahm, E. D. G.
Kopp, G. siehe Täufel, K.
Korenman, I. M. und Furssina, M. M. Nachweis von Lithium mit Urotropin 434.
Korolkoff, S. J. Bestimmung von Kolloiden in den Produkten der Zuckerindustrie 275.
Kosaka, Y. und Toda, H. Untersuchung über das Schmelzverhalten von Kohlenasche 457.
Kosakow, W. I. Nachweis von dreiwertigem Eisen neben größeren Mengen Kupfer 130.
Kotljarenko, M. R. siehe Strishewski, J. J.
Kowalew, N. I. p_H-Bestimmung im Fleisch 189.
Krais, P. siehe Adam, E.
Krassnowa, W. Bestimmung von Mangan in Seewasser 265.
Krauss, F. siehe Groß, Ph.
Kretow, A. E., Pantschenko, A. N. und Ssawitsch, K. K. Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen der Fettreihe und der aromatischen Reihe 349.
Kretschmann, A. siehe Hahn, A.
Kretzdorn, H. siehe Fischler, M.
Krishna, S. und Swarup, J. Bestimmung von Halogenen in gewissen organischen Verbindungen 349.
Kriwoschlykow, N. F. siehe Platonow, M. S.
Krupkin, A. I. siehe Rainess, M. M.
Kuhlberg, L. M. siehe Lirzman, R. I.
Kuhn, Werner. Physikalische Chemie 336 [L].
Kulenok, M. I. und Nadsson, G. G. Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft 262.
Kullgren, C. Über die ionenaustauschenden Eigenschaften des Sulfitzellstoffes 329.
Kumakura, S. siehe Kimura, K.
Kurtz, S. S. jun. und Headington, C. E. Analytische Bestimmung von Kohlenwasserstoffgruppen 459.
Kutzelnigg, A. Nachweis wasserunlöslicher Farbstoffe durch Mikrosublimation 77. — Anwendung der Mikro-Trockendestillation zur Erkennung der Lanitalfaser 205.

Lambris, G. und Boll, H. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von reinen organischen Substanzen und von Brennstoffen 458.
La Mer, V. K. siehe Hochberg, S.
Landis, Q. und Wichmann, H. J. Trennung von Alkyl- und Arylhalogen 355.
Lang, J. Untersuchung von Schmierölen 360.
Lange, B. Lichtelektrisches Colorimeter 411.

La Que, F. L. siehe Searle, H. E.
Larose, P. und Tweedie, A. S. Bestimmung von Schwefel in Wolle 208.
Larsson, E. Redoxpotential des Systems Thioglykolsäure-Dithioglykolsäure 239.
Láska, Fr. und Rund, B. Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Perboraten in Mehlen 258.
Lebedew, W. P. siehe Rosanow, A. A.
Leclère, A. Spektrophotometrische p_H-Bestimmung in gefärbten Flüssigkeiten 336.
Lehberg, F. H. und Geddes, W. F. Refraktometrische Bestimmung der Jodzahl von rohen Leinölen 366.
Lehrecke, H. Bestimmung der freien Säure im Superphosphat und ihre Extraktion 222.
Leinbrock siehe Komm, E.
Leipert, Th. Volumetrische Bestimmung von Jod in organischen Substanzen 348.
Leonhardt, H. Universal-Indikatorpapier „Merck" 342.
Lever, D. und Mazumder, M. M. Über die spezifische Leitfähigkeit der Rohrzuckermelassen 273.
Lewis, W. L. Zuckerbestimmung nach Bertrand 170.
Liander, H. Bestimmung von Phosphat im Wasser 264.
Liander, H. und Simonsson, L. Bestimmung der Härte in phosphathaltigen Wässern 190.
Lieb, H. Der gerichtlich-chemische Nachweis von Giften 378 [L].
Liegeois, R. Bestimmung von Natrium mit Kalium-Caesium-Wismutnitrit-Reagens 435.
van Liempt, J. A. M. und van Wijk, W. Mikro-Gasanalyse von Argon-Stickstoff-Mischungen 78.
Liesche. Nachweis von Zellwolle in Verbandstoffen 304.
Lieutaud, J. siehe Delbart, G.
Ligor Bey, Rezat Bey und Valensi, G. Direkte Titration der verschiedenen Zucker mit ammoniakalischer Kupferlösung 279.
Ligtenberg, H. L. Goldchloridreaktion auf Senfgas 216.
Linck, G. und Köhler, E. Skala zur Bestimmung des Brechungsexponenten 136.
Lingane, J. J. siehe Kolthoff, I. M.
Lirzman, R. I. und Kuhlberg, L. M. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Nahrungsmitteln 156.
Lityński, Th. Bestimmung von Nucleinphosphor in Pferdebohnen 452.
Liu, Y. P. und Chou, T. P. Mikrobestimmung des Molekulargewichts 135.
Lock, G. siehe Böck, F.
Lockwood, H. C. Bestimmung von Fluor in Lebensmitteln 359.
Lodeesen, H. J. Feststellung der Widerstandsfähigkeit von Phosphatüberzügen 218.
Logufa (Vereinigung deutscher Lohngummierungsfabriken). Bestimmung von Kupfer und Mangan in Stoffen 290.
Lojander, W. Bestimmung des Gehaltes an Vitamin C in frischer Milch 267.
Lompe, L. Bestimmung des Öls in Leinsaat nach der Refraktometermethode 187.
Longenecker, H. E. Fraktionsaufsatz für die qualitative und quantitative Prüfung der natürlichen Fette 369.
Lum, E. A. Unterscheidung von Glucose, Saccharose und Lactose 281.
Lumb, C. Betriebsuntersuchungen von Abwasser 193.
Lunde, G. siehe v. Fellenberg, Th.
Lundell, G. E. F. siehe Hoffman, J. I.
Lundgren, K. T. R. Winkel-Zentrifuge 57.
Lurje, J. J. und Troitzkaja, M. I. Untersuchung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Zinn in Erzen 59.
Lutzenko, J. S. Schnellbestimmung der Nitrite in der Pökelfleischbrühe 188.
Lynn, E. G. siehe Englis, D. T.

Maier, M. siehe Weinland, R.
Maier, Willi. Die Kupferbestimmung nach Schachkeldjan mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange 410. — Schnelle Bestimmung geringer Kupfermengen 410.
Maillard, F. Farbreaktionen der Zellmembran der Textilfasern 296.

Majer, Fr. Bedeutung der Konzentration für die konduktometrische Aschebestimmung in Zuckerstoffen 272.
Majer, V. Polarometrische Sulfattitrationen 5.
Malin, N. W. Prüfung der Konsumqualität von Fleisch und Geflügel 269.
Malisoff, W. M. Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen 353.
Malkow, A. Bestimmung von Invertzucker 278.
Malmberg, C. J. G. Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 58.
Malmberg, C. J. G. und Holmström, J. G. Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 58.
Mannich, C. Bestimmung von Morphin 374, 376.
Marakajew, A. A. siehe Platonow, M. S.
Markwell, W. A. N. Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen 300.
Marschek, Z. siehe Barta, L.
Martius, F. Betriebsgefahren in der chemischen Industrie 285 [L].
van Mater, H. L. siehe Schneider, F.
Matsui, M., Noda, T. und Iwai, S. Messung der Konzentration und Dispersität von Suspensionen mit der photometrischen Zelle 142.
Matsui, M., Noda, T., Kambara, S. und Oyamada, S. Messung der Konzentration und Dispersität von Suspensionen mit der photoelektrischen Zelle 142.
Matthew, J. A. siehe Spencer-Smith, J. L.
Matuszewski, T. Entfärbung von Methylenblau durch Streptococcus thermophilus und Bakterium coli in sterilisierter Milch 266.
Mayne, Catherine siehe Elsdon, G. D.
Mayr, C. und Gebauer, A. Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure 225.
Mazumder, M. M. siehe Lever, D.
Mecham, D. K. siehe Sandstedt, R. M.
Mellon, M. G. siehe Fortune, W. B.; Swank, H. W.
Menn, W. siehe Hönigschmid, O.
Merz, A. Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten 284 [L].
Messman, H. C. Anwendung von Kupfer, Selen und Quecksilber nebeneinander als Katalysatoren bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 244.
ter Meulen, H. und Ravenswaay, H. J. Bestimmung des Stickstoffs in halogenhaltigen organischen Verbindungen 438.
Meyer, Walter. Nachweis von Harzen in fettem Öl oder Firnis 368.
Micheel, F. Chemie der Zucker und Polysaccharide 347 [L].
Micheel, F. und Bode, G. Untersuchung von Eiweißstoffen 386.
Middleton, A. R. und Wernimont, G. T. Trennung der Kationen innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe 124.
Middleton, G. siehe Cocking, T.
Milbauer, J. Über die Bestimmung von freiem Bleioxyd in der Mennige 427. — Physikalisch-chemische und technische Studien über die Mennige 427.
McMillan, W. A. Bestimmung von Butenen in Raffineriegasen 371.
Miller, E. I. siehe Spitzyn, N. I.
Miller, H. S. Jodometrische Zuckerbestimmung 276.
Miloslavski, N. M. und Wepritzkaja, W. F. Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen 350.
Miyake, M. M. siehe Sameshima, J.
Mohr, H. siehe Schormüller, J.
Mohr, W. und Wellm, J. Bestimmung des Diacetyls als Aromastoff der Butter 186.
Moillac siehe Woog, P.
Moles, E. und Escribano, A. Atomgewicht von Kohlenstoff 124.
Moles, E. und Roquero. Atomgewicht von Stickstoff 124.
Moles, E. und Toral, T. Atomgewicht von Fluor 124.
Moltzau, R. siehe Kolthoff, I. M.
v. Morgenstern. Elektrische Schnellbestimmung der Asche in Zucker 273.
Morvay, A. siehe Jány, J.
Mott, R. A. siehe Hiles, J.

Moucka, V. Mikroskopische Untersuchung der „Frühlingskräuter" 72. — Nachweis des Frühlingsfingerkrautes, Potentilla verna und Potentilla heptaphylla 73.
Mouton, M. siehe Janot, M. M.
Moyer, S. L. siehe Abramson, H. A.
Mühlbauer, J. siehe Salač, W.
Müller, Erich. Elektroanalytische Bestimmung von Tellur und Selen 246.
Muers, M. M. siehe Walters, W. P.
Munz, E. und Bailey, C. H. Refraktometrische Bestimmung der diastatischen Kraft im Mehl 258.

Nadsson, G. G. siehe Kulenok, M. I.
Nalder, Margaret E. siehe Poe, Ch. F.
Naumann, E. Colorimetrische Aluminiumbestimmung 221.
Naves, Y. R. siehe Sabetay, S.
Neale, S. M. Prüfung auf Mercerisation 297.
Neu, R. Abänderung der Kreis-Reaktion zum Nachweis der Fettverdorbenheit 358.
Neuberger, A. Titrationen mit polarometrischer Endpunktsanzeige 1.
Neumann, O. W. siehe Dumanski, A. W.
McNevin, W. Mikrozentrifuge 57.
Neyman-Pilat, E. Analyse der Schmieröle nach Waterman 361.
Neyman-Pilatowa, E. Benetzungsfähigkeit der Öle 366.
Nichols, M. L. Stabilisierter Stärke-Indikator 56.
Niculescu, M. Identifizierung und Bestimmung der Milchsäure in alkoholisch vergorenen Flüssigkeiten 175. — Siehe auch Spacu, P.
Niemeyer, P. siehe Fincke, H.
Nier, A. O. Atomgewicht von Blei 124.
Nieuwland, J. A. siehe Vaughn, Th. H.
Nistler, A. siehe Gicklhorn, J.
Noack, K. Ermittlung der Alterungsneigung von Schmierölen für Kraftfahrzeuge 363.
Noda, T. siehe Matsui, M.
Noddack, Ida. Die Häufigkeit der seltenen Erden in Meteoriten 161.
Noddack, Ida und Noddack, W. Verteilung der Metalle in den Mineralien 93.
Noddack, W. siehe Noddack, Ida.
Norlin, E. Bestimmung der Sligh-zahl in Kraftstoffen 364.
Norris, W. C. Vorrichtung zur Kälteprüfung von Anstrichen 212.
Nydahl, F. Die Bestimmung des Kupfers im Rauhfutter nach der Diäthyldithiocarbamat-Methode 315. — Bestimmung von Natrium in Gegenwart der anderen Alkalimetalle, der Erdalkalien und des Ammoniums 434.

Oakdale, U. O. siehe Thompson, J. J.
Occleshaw, V. J. Indirekte argentometrische Bestimmung von Kupfer 140.
Oesterlin, M. Maßanalytische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom 350.
Old, A. N. Schnellbestimmung von Schwefeldioxyd in getrockneten Aprikosen 194.
Oldham, E. W. und Harrison, J. G. Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Gummimischungen 463.
Ôno, T. siehe Tanaka, Y.
Otten, A. Äquivalente Ausdrucksformen für die Öl- und Fettkonstanten 361.
Oyamada, S. siehe Matsui, M.

Pajak, J. siehe Tychowski, A.
Palmaer, W. Schnellprüfungsmethode bei Korrosionsuntersuchungen 216.
Palmer, J. W. siehe Behr, L. D.
Panepinto, F. W. und Kilpatrick, M. Über das Verblassen von Bromphenolblau in alkalischer Lösung 344.
Paneth, F. siehe Fajans, K.
Pantschenko, A. N. siehe Kretow, A. E.
Papkow, S. Bestimmung der Größe der Micellen durch Quellung der Filme 214.
Parry, E. J. und Ferguson, G. W. Einfluß von Auripigment auf die Analyse des Schellacks 211.
Parsons, L. B. und Holmberg, C. O. Bestimmung von Wasser in Salatöl und seiner Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur 187.

Partansky, A. M. und Benson, H. K. Analyse von Sulfitablaugen 222.
Paschke, B. Nachweis von Fremdfett in Kakaobutter 73.
Pastonesi, G. Untersuchung von Hydrierbenzinen 461.
Paterson, W. J. siehe Smith, A. M.
Patzelt, G. siehe Heller, K.
Paul, W. Versuche zum spektrographischen Nachweis von Fluor 384.
Pavelka, F. Mikroofen 53, 77. — Bestimmung von Fluor 97.
Pellet, H. Glühen des Magnesium-Ammoniumphosphat-Niederschlags 14, 20.
Pelsch, A. D. Silber als Adsorbent für gasförmige Halogenverbindungen 352.
Pelshenke, P. Untersuchungsmethoden für Brotgetreide, Mehl und Brot 256 [L].
Peltzer, J. Bestimmung von Nitrit in Pökelsalz sowie Nachweis und Bestimmung von Nitrat neben Nitrit 268.
Perrier, C. und Giammarino, Pia. Nephelometrische Bestimmung von Fluor mit Lanthan 96.
Pesez, M. Farbreaktion des Morphins und seiner Derivate 374.
Peskoff, N. P. Über die Erscheinung der „Barophorese" bei der Diffusion zweier Flüssigkeiten 135.
Petertil, E. siehe Gebauer-Fülnegg, E.
Petrow, M. J. Tüpfelreaktion des Molybdäns in Stählen ohne Entnahme von Spänen 131.
Pettingill, C. und Barlow, E. J. Ununterbrochene Bestimmung und Aufzeichnung des Sauerstoffgehaltes von fließendem Wasser 190.
Peyer, W. Bestimmung des Öles in Kamillenblüten 301.
Pfanhauser, J. und Jacewiczówna, J. Photometrische Bestimmung von Kupfer in reinen Metallen und Stählen 141.
Pfannstiel, K. siehe Gleu, K.
Pfeiffer, G. Schnellbestimmung von gasförmigem Schwefelwasserstoff in Kunstseidespinnereien 295.
Pfeningberger, R. siehe Hernler, F.
Pfestorf, G. Probleme der Materialprüfung bei Kunststoffen 75.
Pflaum, D. J. und Wenzke, H. H. Bestimmung von Fluor und Bor in organischen Substanzen 354.
Phillips, Th. G. Zuckerbestimmung 170.
Pikasin, J. S. siehe Alexejewski, K. W.
Pilnik, R. S. siehe Ssyrokomski, W. S.
Piutti, P. und Dinelli, D. Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 64.
Plahl, W. Nachweis der Milchgefäße und der Milchröhren in Kaffeesurrogaten 73.
Plank, E. Colorimetrische Bestimmung des Cers 312.
Platon, B. Bestimmung des Butterfettgehaltes in Fettgemischen 357.
Platonow, M. S., Kriwoschlykow, N. F. und Marakajew, A. A. Farbreaktionen auf Niob und Tantal, besonders in Gegenwart von Titan 131.
Podobed, N. D. und Tschigirinskaja, F. A. Elektrolytische Bestimmung von Zink in Nahrungsmitteln 158.
Poe, Ch. F. und Nalder, Margaret E. Anwendung von Selen in Verbindung mit Mercurioxyd als Katalysator bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 244.
Posin, M. I. Beurteilung der Aktivität von Aktivkohlen bei der Benzoladsorption 457.
Posorski, E. F. Bestimmung des Fettes in Saubohnen-Konserven 452.

Quitmann, E. und Cauer, H. Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft 81.

Radmacher, W. Bestimmung des Verkokungsrückstandes und der flüchtigen Bestandteile fester Brennstoffe 159.
Raffetto, G. Jodometrische Zuckerbestimmung 276.
Raikow, P. N. Beitrag zur Frage nach dem Zurückhalten von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe 39. — Neue Methode zur Prüfung des Honigs auf Stärkesirup 40.
Rainess, M. M. und Krupkin, A. I. Bestimmung kleiner Cyanidmengen in Cerealien 257.
Rambacher, P. siehe Schöberl, A.

Rane, M. B. und Kondaiah, K. Trennungsgang der Kationen ohne Verwendung von Schwefelwasserstoff 124.
Rangaswami, M. und Sen, H. K. Bestimmung von Auripigment in Schellack 210.
Rank, B. Über den Begriff „Sahnetunke“ 74.
Raschkowan, B. A. Bestimmung von Dinitrochlorbenzol in Luft 263.
Rasskin, L. D. und Drosd, I. F. Volumetrische Magnesiumbestimmung nach der Oxychinolin-Permanganat-Methode 61.
Rath, H. und Burkhardt, R. Erkennungsreaktionen der Lanitalfaser 204.
Rathje, W. Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 6.
Rauch, C. siehe Winterfeld, K.
Rauner, K. M. Nachweis von Schwefel und Phosphor in Eisen und Stahl 132.
Rauscher, W. H. Mikro- und Halbmikrobestimmung der Halogene in organischen Verbindungen 61.
Rauterberg, E. Bestimmung der Eiweißqualität von Gemüse 194.
Ravenswaay, H. J. siehe ter Meulen, H.
Rehm, K. siehe Gleu, K.
Reich, A. Nachweis von Bor- und Kieselsäure 129.
Reiff, F. und Toussaint, Susanne Maria. Die Bestimmung von Gesamtalkali und freiem Alkali in Lösungen von Natriumstannat 404.
Reimers, L. Auffindung von Schwefeldioxyd in Mehl 257.
Remy, E. Verbesserte Kreatininbestimmung durch Verwendung von Aluminiumhydroxyd zwecks adsorptiver Entfernung störender Begleitsubstanzen 72.
Rescorla, A. R., Carnahan, F. L. und Fenske, M. R. Elektrometrische Titration des Säuregehaltes in oxydierten Erdölen 459.
Reumuth, H. Das Mischfaserproblem vom Standpunkt des Untersuchungschemikers 288.
Rewwa, F. K. Bestimmung von Halogenen in organischen Substanzen 348.
Rezat Bey siehe Ligor Bey.
Du Rietz, C. Über basenaustauschende Stoffe 330, 331. — Salzfehler und andere Fehlerquellen bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung 339.
Du Rietz, C. und Hähnel, S. Präzisionscolorimetrisches p_H-Meßverfahren mittels des Pulfrich-Photometers 340.
Riffart, H. siehe Strohecker, R.
Ringbom, A. und Sundman, F. Zur Theorie und Praxis der lichtelektrischen Maßanalyse 104.
Ripan-Tilici, Raluca. Eine neue potentiometrische Methode zur Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion 431.
Ris, H. Photoelektrische Messungen der Lichtmengen zur Bestimmung der Lichtechtheit von Färbungen 298.
Risow, S. M. siehe Danilow, S. N.
Robinson, R. J. und Spoor, H. J. Bestimmung der Härte des Wassers 264.
Röscheisen, P. und Brettner, P. Universal-Mikroexsiccator 52.
Rogoziński, F. Bestimmung von Magnesium 60.
Rohrbach, E. Über die Vorgänge beim Tabakrauchen 203.
Rohrman, E. siehe Williams, R. J.
Romeo, A. Bestimmung von Pektin in Citronensäften 453.
Romysch, L. F. und Gurewitsch, B. S. Bestimmung von Bleispuren in fertigen Speisen 158.
Roquero siehe Moles, E.
Rosanow, A. A. und Lebedew, W. P. Bestimmung der Oxydationszahl von Butterplasma 355.
Rosenheim, A. und Vermehren, H. Über innerkomplexe Borate 68.
Rosenthaler, L. Charakterisierung einiger Drogen 303.
Rossmann, E. Prüfmethode für Anstrichfilme 212. — Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen bei Ölen und Harzen 367.
Roth, H. Mikro-Elementaranalyse organischer Borverbindungen 67.
Rudoschewskaja, B. I. und Weiss, G. A. Nachweis von Secale cornutum in Brot 259.
Rund, B. Bestimmung von Eiereiweiß in Teigwaren 261. — Siehe auch Láska, Fr.
Ryberg, B. A. Bestimmung der Wolle in Textilmaterialien aus Wolle-Baumwolle 289.

Ryland, L. B. siehe Tamele, M. W.

Sabetay, S. und Bléger, J. Serienbestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen 354.

Sabetay, S. und Naves, Y. R. Zur Bestimmung der Dienzahl 440.

Sadasivan, V. siehe Sreenivasan, A.

Sadasivan, V. und Sreenivasan, A. Anwendung der Kjeldahl-Methode für Untersuchungen über die Bindung von Stickstoff durch Samen der Leguminosen während der Keimung 251.

Sagortschew, B. Über die Untersuchung von Fällungsvorgängen, bei denen sich Wismut- und Blei-Ionen beteiligen, mit Hilfe der entsprechenden radioaktiven Isotope 21. — Siehe auch Karaoglanov, Z.

Sah, P. P. T. siehe Fang, H. Y.

Saidess, A. L. Potentiometrische Titration von Eisen^{III}-salzen mit Lauge 44.

Salač, W. und Mühlbauer, J. Bestimmung der Härte im Wasser 192.

Saladini, B. siehe Garelli, F.

Salarino, E. Farbreaktion von Citronen- und Orangensäften 453.

Sameshima, J. siehe Akamatu, H.

Sameshima, J. und Miyake, M. M. Untersuchung über die Schmierwirkung von Flüssigkeiten 366.

Samuelson, O. Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie I 328.

Sanchez, J. A. Bestimmung von Halogenen in organischen Substanzen 348. — Farbreaktion des Morphins 374.

Šandera, K. Konduktometrische Bestimmung der Dichte von Säften und Klären 273. — Siehe auch Šanderová, M.

Šanderová, M., Šandera, K. und Stehlík, V. Konduktometrische Bestimmung des Aschegehaltes der Zuckerrübe 273.

Sandstedt, R. M. Bestimmung von Maltose in hochdiastatischen Mehlen 256. — Bestimmung des Rohrzuckers in Mehl 259. — Siehe auch Blish, M. J.

Sandstedt, R. M., Blish, M. J., Mecham, D. K. und Bode, C. E. Nachweis und Messung der die diastatische Spaltung im Weizenmehl beherrschenden Faktoren 257.

Sandström, A. E. Mikrophotometrische Messungen mit Sperrschicht-Photozellen 136.

Saywell, L. G. Colorimetrische Eisenbestimmung im Fruchtsaft oder Wein 198.

Schachno, A. P. und Shukowskaja, M. D. Bestimmung des Gehaltes von Koks an flüchtigen Bestandteilen 456.

Schaefer, E. Potentiometrische Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän 241.

Schäfer, H. Annähernde Ermittlung des Brechungsvermögens von Mineralien 140.

Schales, O. Brauchbarkeit von Phthalinen für einen empfindlichen Nachweis von Wasserstoffperoxyd 144.

Schaposchnikow, W. G. und Tschebotarow, B. D. Bestimmung von Stickstoff in Farbstoffen nach Kjeldahl 209.

Scheller, H. Mikrospektrographischer Nachweis von Blutspuren 381. — Spektrographischer Alkaloidnachweis in Leichenteilen 383.

Schemjakin, F. M. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Cer 312.

Schereschewskaja, I. S. Bestimmung geringer Mengen Schwefelwasserstoff in Luft 263.

Scheuer, M. siehe Spengler, O.

Schicktanz, S. T. und Etienne, A. D. Über den Säuregehalt von Whisky 454.

Schinkarenko, A. L. Sanitätstechnische Analyse von Mehl 259.

Schloemer, A. siehe Griebel, C.

Schmalfuß, H. Nachweis der Fettverderbnis 186. — Siehe auch Werner, H.

Schmatolla, O. Schnelle Prüfung stark eisenhaltiger Brunnenwässer auf Eisen 264.

Schneider, F. und van Mater, H. L. Heizgranate für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung 50.

Schneider, G. G. und Bock, H. Bestimmung der Pektinstoffe 194.

Schneider, Ph. Untersuchung der Giftwirkung von Paraldehyd 383.

Schnetka, M. siehe Brüning, A.

Schöberl, A., Jarczynski, R. und Rambacher, P. Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 65.

Schöller, R. siehe Wenusch, A.
Scholz, Johanna. Milchfettbestimmung 266.
Schormüller, J. und Mohr, H. Beeinflussung der stufenphotometrischen Kreatininbestimmung durch fremde Stoffe 71.
Schrabstein, R. A. siehe Fedorow, L. A.
Schuh, E. A. und Theuerer, H. C. Maschinen zur Messung der Dehnbarkeit von organischen Anstrichfilmen 213.
Schuhecker, K. Glühen des Phosphatniederschlags bei der klassischen Bestimmung des Magnesiums und der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 14.
Schumacher, H. J. Chemische Gasreaktionen 335 [L].
Schuphan, W. Bestimmung schwefelhaltiger ätherischer Öle in Gemüsen 193.
Schwarz, K. Mikrobürette 54.
Schweyer, H. E. und Howell, H. C. Bestimmung der Fleckzahl von Asphalt 372.
Schwieger, A. Chemie des Walöls und seine Normung 369.
Scott, J. E. und West, E. S. Vereinfachte Mikro-Kjeldahl-Apparatur 150.
Searle, H. E. und La Que, F. L. Korrosionsuntersuchungsmethoden 217.
Seidel, Luzia siehe Hiltner, W.
Sen, H. K. siehe Rangaswami, M.
Sewig, R. Photometrische Messungen mit Photoelementen 142.
Sharp, P. F. siehe Troy, H. C.
Sheen, R. T., Kahler, H. L. und Cline, D. C. Bestimmung des Schwefels in Gummi mit Tetraoxychinon als Titrationsindikator 462.
Sherrill, R. E. siehe Desha, L. J.
Shih, T. M. siehe Chien, S. L.
Shukowskaja, M. D. siehe Schachno, A. P.
Siebeneck, H. Bestimmung der Farben von Mineralölen 363.
Siemens & Halske A.-G. (H. v. Uslar). Colorimetrische Bestimmung freier Oxalsäure 142.
Sigwalt, R. siehe Woog, P.
Silberkweit, E. K. und Wassiljew, L. A. Colorimetrische Schnellbestimmung von Wollfett 370.
Simák, C. M. siehe Kmínek, M.
Simonsson, L. siehe Liander, H.
Šindelář, V. siehe Dubský, J. V.
Sjollema, B. und Dienske, J. W. Bestimmung von Chlor in Gras, Leinmehl und Weizen 372.
Škerlak, T. siehe Klemen, R.
Slobodkina, S. siehe Axenow, J.
van Slyke, D. D. Bestimmung von Chlor in Blut 373.
Smirnow, K. A. Colorimetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in der Luft 263.
Smith, A. M. und Paterson, W. J. Anwendung von Selen bei der Bestimmung von Stickstoff in Kartoffeln 452.
Snider, H. J. siehe Gieseking, J. E.
Socias, L. siehe Fernández, O.
Société Anonyme d'Applications Chimiques et Physiques. Prüfung von Wertpapieren 383.
Sölling, J. siehe Härtel, F.
Sorgato, I. Colorimetrische Bestimmung der Stickstoffverbindungen der Zuckerrübe 274.
Spacu, P. Trennung und Bestimmung von Eisen und Kupfer mit Pyridin 120. — Bestimmung von Eisen mit Pyridin 121.
Spacu, P. und Niculescu, M. Über die quantitative Trennung des Eisens von Kupfer und Mangan und die Bestimmung dieser Elemente 119.
Specht, W. Verfahren zur Auffindung älterer Blutspuren mittels Wasserstoffperoxyds 145. — Nachweis von Blutspuren 381. — Optische Identifizierung geringer Brandmittelrückstände 382. — Siehe auch Klauer, H.
Spencer-Smith, J. L. und Matthew, J. A. Schnellbestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Textilien 207.
Spengler, O., Tödt, F. und Scheuer, M. Gesetzmäßigkeiten bei der Reaktion von Invertzucker und Saccharose mit kupferhaltigen alkalischen Lösungen 280.
Spezialitäten-Kommission des Internationalen Apothekerbundes. Untersuchungsmethoden für Arzneispezialitäten 300 [L].

Spies, J. R. und Harris, Th. H. Bestimmung von Stickstoff nach Dumas in Purin- und Pyrimidinabkömmlingen 147.
Spitzer, J. siehe Hönig, M.
Spitzyn, N. I. und Miller, E. I. Bestimmung von freiem Arsentrioxyd in Calciumarsenit 184.
Spoor, H. J. siehe Robinson, R. J.
Sporzyńska, K. Nachweis der Verdorbenheit von Speisefetten und Speiseölen 358.
Sreenivasan, A. Aufschluß organischer Stoffe mittels Schwefelsäure unter Anwendung von Selen als Katalysator 249. — Siehe auch Sadasivan, V.
Sreenivasan, A. und Sadasivan, V. Der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Selens bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 244.
Ssawitsch, K. K. siehe Kretow, A. E.
Ssergejewa, J. N. Bestimmung von Blei in Nahrungsmitteln 153.
Ssimonowitsch, I. D. Bestimmung von kleinen Mengen Zink in Nahrungsmitteln 153.
Ssokowych, A. Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit 275.
Ssolowjewa, A. N. siehe Fedorowa, W. S.
Ssuikowa, L. P. Bestimmung von Salpeter in Sauerkohl 194.
Ssyrokomski, W. S. und Pilnik, R. S. Gravimetrische Bestimmung von kleinen Zinnmengen in Erzen 59.
Staiger, F. siehe Gorke, H.
Steffens, W. Brauchbarkeit der Permanganatzahl für die vergleichende Beurteilung des Verschmutzungsgrades verschiedener Flußläufe 264.
Stehlík, V. siehe Šanderová, M.
Steiger, G. Bestimmung von Fluor in Silicatgesteinen 98.
Steinbach, A. Prüfungsapparat für Kälteöle 365.
Steiner, H. siehe Groß, Ph.
Stenhagen, E. siehe Teorell, T.
Stepanzow, L. I. siehe Kolomatzki, D. J.
Sternberg, H. Mikrowägetechnik 48.
Stock, C. J. H. siehe Tankard, A. R. T.
Stodola, F. H. Mikrobestimmung der Hydroxylgruppen und Aminogruppen 70.
Strishewski, J. J. und Kotljarenko, M. R. Jodometrische Zuckerbestimmung 277.
Strohecker, R. siehe Diemair, W.
Strohecker, R. und Riffart, H. Stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mit Dithizon in Wässern und Lebensmitteln 155.
Strohecker, R., Riffart, H. und Haberstock, J. Stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mittels Dithizons in Wässern und Lebensmitteln 155.
Stschigol, M. Bestimmung von Halogenen in organischen Stoffen 349.
Stschigol, M. und Dubinski, N. Trennungsgang der Schwefelammonium- und der Erdalkaligruppe in Gegenwart von Phosphat-Ion 125.
Suknarowski, S. siehe Holzman, E.
Sulyok, G. siehe Száhlender, K.
Sundman, F. siehe Ringbom, A.
Suter, M. Bestimmung der Härte des Wassers mit Kaliumpalmitat 191.
Swank, H. W. und Mellon, M. G. Colorimetrische Bestimmung von Eisen mit 7-Jod-8-Oxychinolin-5-Sulfinsäure (Ferron) 57.
Swanson, C. O. Über die Faktoren, die die Ergebnisse der Weizenschrot-Gärmethode beeinflussen 258.
Swarup, J. siehe Krishna, S.
Száhlender, K. und Sulyok, G. Quantitative Extraktion von Ölsaaten 302.
Szebellédy, L. und Ajtai, M. Nachweis von Eisen mittels Katalyse 131. — Nachweis der Eisencyanwasserstoffsäure 131.
Szegvàri, A. Ungleiche Diffusionsgeschwindigkeit in der Grenzzone zwischen zwei Flüssigkeiten 135.
Szép, E. und Cieleszky, W. Einfache Apparatur zur Bestimmung von Arsenspuren, auch in Anwesenheit von Antimon 34.

Täufel, K., Thaler, H. und Hohner, H. Qualitativer und quantitativer Nachweis von Methylketonen 185.

Täufel, K., Thaler, H. und Kopp, G. Nachweis von Saccharose in Pflanzenmaterial 453.
Tamele, M. W. und Ryland, L. B. Potentiometrische Titration von Mercaptanen 45.
Tanaka, S. und Endo, M. Bestimmung der Milchsäure nach dem abgeänderten Verfahren von v. Fürth und Charnass 178.
Tanaka, Y., Kobayasi, R., Tsukuda, T. und Ôno, T. Messung der Viscosität von Schmierölen bei tiefen Temperaturen 369.
Tananajew, I. W. und Dawitaschwili, J. Schnelle volumetrische Bestimmung von Legierungsbestandteilen 255.
Tananajew, N. A. Fraktionierter Nachweis des Quecksilbers 129.
Tankard, A. R. T. und Stock, C. J. H. Untersuchung über den Schmutz der Milch 267.
Taranenko, I. T. Bestimmung von Carbid-Kohlenstoff im Eisenschwamm 58. — Gleichzeitige Bestimmung von metallischem Zink und Zinksulfid in Zinkoxyd 60.
Tendeloo, H. J. C. Potentiometrische Bestimmung von Calcium-Ionen-Konzentrationen 43.
Teorell, T. und Stenhagen, E. Universalpuffer für den p_H-Bereich 2,0—12,0 344.
Thaler, H. siehe Täufel, K.
Theobald, K. Colorimetrische Bestimmung von flüchtigem Schwefel in Proteinstoffen 387.
Theuerer, H. C. siehe Schuh, E. A.
Thiel, A. Titration von Carbonaten 184. — Über das Verblassen von Sulfophthaleinfärbungen in alkalischer Lösung 344.
Thiessen, P. A. Güteprüfung von Kunststoffen 75.
Thomae, E. siehe Jesser, H.
Thomas, H. A. Erkennung verborgener Fingerabdrücke 383.
Thompson, J. J. und Oakdale, U. O. Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen 354.
Thyssen, H. und Bourdouxhe, J. Apparat zur Untersuchung der Korrosion 221.
Toda, H. siehe Kosaka, Y.
Tödt, F. Colorimetrische Methode zur laufenden p_H-Überwachung 340. — Siehe auch Spengler, O.
Török, T. Einige flammenspektralanalytische Beobachtungen 29.
Tomescu, T. siehe Kahane, E.
Tomiyasu, Y. Bestimmung von Acetoin in Butter 356.
Toral, T. siehe Moles, E.
Torricelli, A. Bestimmung von Nickelspuren in gehärteten Fetten 444.
Torski, D. E. Beschleunigung der Untersuchung von Konserven auf Zinn 158.
Toussaint, Susanne Maria. Beständigkeit und Löslichkeit von Natriumstannat 404. — Siehe auch Reiff, F.
Troitzkaja, M. I. siehe Lurje, J. J.
Troy, H. C. und Sharp, P. F. Bestimmung von Milchsäure in Butter. 356.
Tschaltykjan, O. Kontrolle des sauren Katalysators bei der Synthese des Chloroprens 464.
Tschebotarow, B. D. siehe Schaposchnikow, W. G.
Tschigirinskaja, F. A. siehe Podobed, N. D.
Tschuiko, W. T. Bestimmung von Magnesium 60. — Bestimmung der vorübergehenden Härte in Wasser 192. — Ausscheidung von Kupferspuren aus natürlichen Wässern 192.
Tsukuda, T. siehe Tanaka, Y.
Tuemmler, F. D. siehe Baxter, G. P.
Tully, J. P. Bestimmung von Glykogen in Austern 271.
Tweedie, A. S. siehe Larose, P.
Tychowski, A. und Pajak, J. Bestimmung von Maltose 171.

Uljanitschew, M. Nachweis von Mangan in wäßriger Lösung 131.
Ulrich, H. M. Empfindliche Unterscheidung von mineralischen Ölen von pflanzlichen und tierischen Ölen 362.
Unna, E. Mikroskopisch-färberischer Nachweis von Weizen-, Roggen- und Kartoffelstärke nebeneinander 257.
Urbach, C. Stufenphotometrische Bestimmung des Rhodans 389.
Usdina, I. L. Bestimmung von Kupfer in Nahrungsmitteln 154.
v. Uslar, H. siehe Siemens & Halske A.-G.

Valdez, R. und Camps-Campins, F. Bestimmung der Asche in Zuckerprodukten 272.
Valensi, G. siehe Ligor Bey.
Vaughn, Th. H. und Nieuwland, J. A. Bestimmung von Halogen, auch von Fluor, in organischen Substanzen mit flüssigem Ammoniak und Natrium 351.
van de Velde, A. J. J. Biochemische Eigenschaften von frischem und verdorbenem Fischfleisch 271.
Venables, P. F. R. siehe Gunn, C.
Venkatachalam, V. Nachweis von hochgehärteten Fetten, von Hammel- und Rindsfett in Butter und Butterschmalz 356.
Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Chemikerausschuß). Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Bd. I. Die Untersuchung der nichtmetallischen Stoffe 282 [L].
Vermehren, H. siehe Rosenheim, A.
Vieböck, F. Maßanalytische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom 350.
Viertel, O. Bestimmung von Zellwolle in Mischgarnen und Mischgeweben 292.
Vieweg, R. Physikalische Verfahren zur Kunststoffprüfung 74.
Vila, A. Anwendung der Destillation im Kathodenvakuum auf die Untersuchung von Teeren und Bitumen 371.
Vila, A. und Blancheteau, P. Beurteilung der Kohlenteerpeche und der Petrolpeche mittels der Destillation im Kathodenvakuum 371.
Vizern und Guillot. Nachweis und schnelle Bestimmung von Blei in Speiseölen 446.
Vlugter, J. C., Waterman, H. I. und van Westen, H. A. Analyse von Schmierölen 361.
Voet, A. siehe Abramson, H. A.
Vogel, A. I. siehe German, W. L.
Vořišek, J. siehe Hanuš, J.

Wagner, Hans. Untersuchung von Anstrichstoffen 212.
Waissman, G. und Jampolskaja, M. Tabellen über die Dichten und die Konzentrationen verschiedener Salzlösungen 304.
Wait, R. Nachweis des Trans mit Hilfe der Tortelli-Jaffe-Reaktion 446.
Walter siehe Baier.
Walters, W. P., Muers, M. M. und Anderson, E. B. Abänderung der Kreis-Reaktion 444.
Warburg, O. Über Eisen als Sauerstoffüberträger bei der Atmung 237.
Ward, A. M. siehe Godward, L. W. N.
Wassiljew, L. A. siehe Silberkweit, E. K.
Waterman, H. I. siehe Vlugter, J. C.
Watzuro, E. G. Bestimmung der Qualität des Fleisches 188.
Wawilin, P. A. Schnellbestimmung von Wasser in Brot 258.
Weihrich, R. Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. Die chemische Analyse. 31. Band 283 [L].
Weinland, R. und Maier, M. Über Brenzcatechin (Pyrogallol) - Zinnsäureverbindungen 406.
Weiss, G. A. siehe Rudoschewskaja, B. I.
Wellm, J. siehe Mohr, W.
Wellwood, Gertrude W. siehe Hershberg, E. B.
Weltzien, W. Untersuchung von Zellwolle 295. — Messung der Farbstoffaufnahme bei substantiven Färbungen 295.
Weltzien, W. und Buchkremer, J. Messung der Längsquellung von Zellwollen 295.
Wendt, W. P. siehe Gurewitsch, W. G.
Wenusch, A. Zur Nicotinbestimmung im Tabakrauch 199. — Bestimmung der festen Bestandteile des Tabakrauches 199. — Apparat zum Verrauchen von Zigaretten 200. — Untersuchung der Zusammensetzung der festflüssigen Bestandteile des Tabakrauches 201.
Wenusch, A. und Schöller, R. Über verschiedene Basen im Tabakrauch 199. — Nachweis typischer Abbauprodukte des Nicotins 201.
Wenzke, H. H. siehe Pflaum, D. J.
Wepritzkaja, W. F. Analyse von Carborundum und von carborundumhaltigen feuerfesten Materialien 75. — Siehe auch Miloslavski, N. M.

Wepritzkaja, W. F. und Gurewitsch, M. L. Bestimmung der Alkalien in Gesteinen 436.
Werner, H. und Schmalfuß, H. Bewertung von Lebertran-Emulsionen 446.
Wernimont, G. T. siehe Middleton, A. R.
West, E. S. Apparat zur Titration von Zucker und anderen Stoffen 151. — Siehe auch Scott, J. E.
van Westen, H. A. siehe Vlugter, J. C.
Weyrich, G. Technische Abänderungen und Fehlerquellen der Widmarkschen Methode für die quantitative Alkoholbestimmung im Blut 378 [L].
Whale, W. Volumetrische Jodidmethode zur Bestimmung der Stärke 260.
Whitmoyer, R. B. Bestimmung kleiner Mengen Glucose, Fructose und Invertzucker 279.
Wichmann, H. J. siehe Landis, Q.
Wigand, A. Über das Wachstum der Nebelkerne in der Luft 81.
van Wijk, W. siehe van Liempt, J. A. M.
van Wijk, W. R. Korrosionsmessung von Metallen 217. — Bestimmung des Trübungspunktes in dunklen Ölen 363.
Wilga, J. Messung der Plastizität von Kautschuk und Gummi 463.
Williams, K. A. siehe Bolton, E. R.
Williams, R. J., Rohrman, E. und Christensen, B. E. Organische Oxydationsäquivalent-Analyse 145.
Williams, W. L. Nachweis von Mastitisstreptokokken - Ausscheidungen in Sammelmilchproben 266.
Winogradow, W. N. siehe Karjakin, J. W.
Winterfeld, K., Dörle, E. und Rauch, C. Bestimmung des Morphins in Opium und seinen Präparaten nach der Kalkmethode 376. — Bestimmung kleinster Arsenmengen in organischem Material 437.
Wirtz, H. Zur Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän, namentlich auf potentiometrischem Wege 240.
Wise, M. siehe Davis, C. F.
Wishart, J. M. Messung der Trübung in Abwasser 192.
Wittenburg, H. H. siehe Kimball, R. H.
Wittner, F. siehe Hönigschmid, O.
Wolff, Hans und Zeidler, G. Verwendung der Verseifungsgeschwindigkeit in der Lackanalyse 209. — Bestimmung der Viscositätsänderung von Lackfilmen während der Lösungsmittelverdunstung 212.
Woog, P., Sigwalt, R. und Moillac. Bestimmung der Dampfblasenbildung von Kraftstoffen 364.
Worobjewa, A. D. Einwirkung von Blei-, Zink- und Bariumcarbonat auf Phosphat-, Arsenat- und Arsenitlösungen 129.
Wright, A. E. Über die Erscheinung der „Intertraktion" bei der Diffusion zweier Flüssigkeiten 135.
Wright, R. C. und Anderson, E. B. Nachweis von Spuren oxydierender Stoffe in Milch 266.
Wukolow, P. Nachweis von Magnesium, Kalium-, Natrium- und Ammonium-Ionen nebeneinander 129.

Yoe, J. H. Colorimetrische Bestimmung von Eisen mit 7-Jod-8-Oxychinolin-5-Sulfinsäure (Ferron) 57.
Young, D. M. siehe Allen, C. F. H.

Zäch, C. Refraktometrische Bestimmung des Fettes in Lebensmitteln 440.
Zeglin, H. siehe Griebel, C.
Zeidler, G. siehe Wolff, Hans.
Zemplén, G. Abbau der reduzierenden Biosen 453.
Zeutzius, J. Über eine einfache Methode zur Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen 102.
Zimmermann, E. siehe Kleinert, R.
Zocher, H. Über zinnsaure und bleisaure Salze 407.
Zybassow, W. P., Dymschitz, S. A. und Dworkina, K. M. Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Gasen 457.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.

Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abfallsäuren der Mineralölraffination, Bestimmung von Wasser 370.

Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie, Verwertung (Emil J. Fischer) 284 [L].

Abwasser, Bestimmung der organischen Stoffe 193. — Betriebsuntersuchung 193.

Acetaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.

Acetat-Kunstseide, Unterscheidungsreaktionen 291, 292.

Acetat-Zellwolle, Unterscheidungsreaktionen 292.

Acetoin, Bestimmung 356.

Acetoin-Diacetyl, Schnellbestimmung in Butter 356.

Aceton, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.

Acetylmethylcarbinol, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.

Acridin, Fluorescenzindikator 341.

Acrolein, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.

Ätherische Öle, Bestimmung, der Ester 301; der Tillmansschen Chloraminzahl 301; in Drogen und Gewürzen 300; von schwefelhaltigen in Gemüsen 193.

Aktivkohlen, Beurteilung der Aktivität bei der Benzoladsorption 457.

Akundfasern, Nachweis im Kapok 286.

Aldehyde, Farbreaktionen mit m-Dinitrobenzol 442.

Aleurites-Samen, refraktometrische Ölbestimmung 440.

Alkali, Bestimmung in Lösungen von Natriumstannat 404.

Alkalien, Bestimmung in Gesteinen 436. — Untersuchung der Zurückhaltung durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe 39.

Alkaloid, spektrographischer Nachweis in Leichenteilen 383.

Alkohol, Bestimmung im Blut nach Widmark (G. Weyrich) 378 [L].

Alkohole, mehrwertige, Fällung durch die Hydroxyde der Schwermetalle in alkalischen Flüssigkeiten 281.

Alkylhalogen, Trennung von Arylhalogen 355.

Allantoin, Bestimmung in Zuckerrüben 274.

Alterungsneigung, Ermittlung bei Schmierölen für Kraftfahrzeuge 363.

Aluminium, Bestimmung 310; photometrische Bestimmung von Kupfer 141. — Trennung von Eisen und Mangan 309.

Aluminium-Legierungen, leichte, mikroskopische Untersuchung der Korrosion 221.

Aminogruppen, Mikrobestimmung 70.

Ammoniak, Nachweis und Bestimmung im Wasser 264; Titration bei der Mikro-Kjeldahl-Bestimmung 149.

Ammonium-Ionen, Nachweis neben Magnesium-, Kalium- und Natrium-Ionen 129.

Anilinpunkt, Bestimmung bei Erdölfraktionen 458.

Anionen, Bestimmung mit Hilfe von Permutiten 334.

Anstrichfilme, Prüfungsmethode 212.

Anstrichstoffe, Vorrichtung zur Kälteprüfung 212. — Chemische Untersuchung 212.

Anthracen, dienometrische Bestimmung in Rohanthracen und Anthracenölen 371.

Anthracenöle, dienometrische Bestimmung des Anthracens 371.

Aprikosen, getrocknete, Schnellbestimmung von Schwefeldioxyd 194; Bestimmung von schwefliger Säure 451.

Aprikosenpulpe, Bestimmung von Fluor 196.

Arabinose, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.
Argon-Stickstoff-Mischungen, Mikro-Gasanalyse 78.
Aromaten, Bestimmung in Leichtöl 459.
Arsen, Nachweis neben Quecksilber 125. — Bestimmung, von Spuren auch in Anwesenheit von Antimon 34; in organischem Material 436, 437; volumetrisch, in Nahrungsmitteln 158; kleiner Mengen in Nahrungsmitteln 159.
Arsentrioxyd, Prüfung zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen 184. — Freies, Bestimmung in Calciumarsenit 184.
Arylhalogen, Trennung von Alkylhalogen 355.
Arzneispezialitäten, Untersuchungsmethoden (Spezialitäten-Kommission des Internationalen Apothekerbundes) 300 [L].
Asche, Bestimmung, in Zuckerprodukten 272, 273; in Rohrmelassen 273; in Zuckerrüben 273.
Aschealkalität, Bestimmung in Kakaoerzeugnissen 448.
Asphalt, Bestimmung der Fleckzahl 372.
Atomgewicht, Bestimmung von Phosphor 124.
Atomphysik (K. Bechert und Chr. Gerthsen) 335 [L].
Auripigment, Bestimmung in Schellack 210. — Einfluß auf die Analyse des Schellacks 211.
Austern, Bestimmung von Glykogen 271.
Autolrot, Mikronachweis in Fasern 77.
Azoindikatoren mit quaternärer Ammoniumgruppe, Anwendung und Darstellung 343.

Babbitt-Metall, maßanalytische Schnellbestimmung der Legierungsbestandteile durch Anwendung von Zinnamalgam 255.
Bärentraubenblätter, mikroskopische Charakterisierung 303.
Bakterium coli, Bestimmung in sterilisierter Milch nach der Methylenblau-Methode 266.
Basenaustauschende Stoffe, Verwendung in der analytischen Chemie 328.
Bastfasern, Bestimmung von Lignin 206.
Baumwolle, Bestimmung neben Zellwolle 292, 293. — Beeinflussung des Mackey-Testes durch ungenaue Abmessungen der Apparatur 288.
Benzaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.
Benzolwaschöle, Prüfung 364.
Bergamottöl, Bestimmung der Ester 301.
Bernsteinsäure, Auftreten bei toxikologischen Analysen 384.
Betriebsgefahren in der chemischen Industrie (F. Martius) 285 [L].
Bindemittelfilme ohne Unterlage, Herstellung 372.
Biologische Flüssigkeiten, Mikrobestimmung des spezifischen Gewichts 133, 135.
Bitterkrautsamen, Bestimmung des Zusatzes im Mehl 259.
Blausäure, Bestimmung in Lebensmitteln 265.
Blei, Nachweis an Schußverletzungen 378, 379. — Nachweis und schnelle Bestimmung in Speiseölen 446; Bestimmung, in Nahrungsmitteln 153, 154, 155; von Spuren in fertigen Speisen 158.
Bleiamalgam, Anwendung als Reduktionsmittel in der Maßanalyse 143.
Blei-Ionen, Untersuchung von Fällungsvorgängen in Gegenwart von Wismut-Ionen mit Hilfe der radioaktiven Isotope 21.
Bleioxyd, freies, Bestimmung in der Mennige 427.
Blut, Nachweis,von Spuren 145, 381; der Bromide durch selektive Oxydation 377; an der Schußwaffe und am Geschoß 380; von Spuren an im Wasser befindlichen Gegenständen 380. — Einfluß des Lichtes auf die Zersetzung und Aufspürung 380.
Böden, salzhaltige, Anwendung von Silber als Adsorbent bei der Bestimmung von Kohlenstoff 352.
Bor, Bestimmung in organischen Verbindungen 354; Mikrobestimmung in organischen Borverbindungen 68.
Borsäure, Nachweis 129. — Mikrobestimmung in Nahrungsmitteln 69.
Borverbindungen, organische, Mikro-Elementaranalyse 67.
Bouillonersatzmittel, colorimetrische Bestimmung von Kreatinin 189, 267.

Brandmittelrückstände, Identifizierung auf optischem Weg 382.
Brechungsexponent, Mikrobestimmung in Schmelzen 135.
Brennstoffe, Bestimmung von Kohlenstoff 458. — Feste, Bestimmung des Verkokungsrückstandes und der flüchtigen Bestandteile 159.
Brom, Bestimmung in organischen Verbindungen 350, 438; maßanalytisch 350. — Apparat zur Mikrobestimmung 56.
Bromide, Bestimmung in organischem Material durch selektive Oxydation 377.
Bromphenolblau, Verblassen in alkalischer Lösung 344.
Bronze, Analyse 255. — Bestimmung von Zinn 253.
Brot, Nachweis von Secale cornutum 259. — Schnellbestimmung von Wasser 258. — Untersuchungsmethoden (P. Pelshenke) 256 [L].
Brotgetreide, Untersuchungsmethoden (P. Pelshenke) 256 [L].
Brunnenwasser, stark eisenhaltiges, sehneller Nachweis von Eisen 264.
Butene, Bestimmung in Raffineriegasen 371.
Butter, Nachweis von hochgehärteten Fetten, von Hammel- und Rinderfett 356. — Nachweis und Bestimmung von Diacetyl 443; Bestimmung, der Dichte 355; von Milchsäure 356; von Diacetyl 186; von Wasser 438; Schnellbestimmung, von Acetoin-Diacetyl 356; von Acetoin 356.
Butterfett, Bestimmung des Gehaltes in Fettgemischen 357.
Butterplasma, Bestimmung der Oxydationszahl 355.

Cadmium, Nachweis 130.
Cadmiumamalgam, Anwendung als Reduktionsmittel in der Maßanalyse 143.
Calciumarsenit, Bestimmung von freiem Arsentrioxyd 184.
Calcium-Ion, potentiometrische Bestimmung der Konzentration 43.
Canthariden, mikroskopische Charakterisierung 303.
Capillaranalyse, technische Anwendungen 76.
Capillarchemie, Lichtquellen 138.
Capillar-Quecksilberlampe 138.
Carbid-Kohlenstoff, Bestimmung im Eisenschwamm 58.
Carbonate, Titration 184. — Natürliche, Bestimmung von Kohlendioxyd 183.
Carborundum, Analyse 75.
Casein, Bestimmung in Kakaoerzeugnissen 449.
Cellulose, Farbnachweis in den Zellmembranen der Textilfasern 296.
Cer, colorimetrische Bestimmung 312.
Cerealien, Bestimmung kleiner Cyanidmengen 257.
Chinarindenpulver, mikroskopische Charakterisierung 303.
Chlor, Bestimmung, neben Brom 352; neben Schwefel 353; in organischen Verbindungen 350, 353, 438; in Gras, Leinmehl und Weizen 372. — Aktives, Bestimmung in Entfärbungslösungen 299.
Chloraminzahl, Bestimmung in ätherischen Ölen 301.
Chlorid, Bestimmung in Tomatenkonserven 451.
Chlorkautschuklacke, Prüfung 213.
Chloropren, Kontrolle des sauren Katalysators in der Hydrochlorierungs-Abteilung 464.
Chromgruppe. Untersuchung der Zurückhaltung von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe 39.
Chromleder, Bestimmung des Fettgehaltes 166.
Chromüberzüge, galvanische, Prüfverfahren 214.
Citronensäfte, Bestimmung von Pektin 453.
Colorimeter, lichtelektrisches 142.
Cupri-Ion, konduktometrische Untersuchung der Reaktion mit Kaliumferrocyanid 141.
Cyanid, Bestimmung kleiner Mengen in Cerealien 257.
Cystin, Bestimmung 280.

Dextrin, Bestimmung in Gegenwart von Leim 281.
Diacetyl, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442; Nachweis in Butter 443. — Bestimmung in Butter 186, 443.

Diastatische Kraft, refraktometrische Bestimmung im Mehl 258.
Diazoessigester, Mikro-Messung der Zerfallsgeschwindigkeit 136.
Dichlorfluorescein, Fluorescenzindikator 341.
Dichte, Mikrobestimmung 132.
Dienzahl, jodometrische Bestimmung 440; Meso- und Mikrobestimmung 441.
Diketone, Farbreaktionen mit m- Dinitrobenzol 442.
Dinitrochlorbenzol, Bestimmung in Luft 263.
Diolefine, Bestimmung in Leichtölen 459.
Disaccharide, direkte Titration mit ammoniakalischer Kupferlösung 279.
Dokumente, Feststellung von Radierstellen 382.
Doppelbindungen, Bestimmung der Zahl bei Ölen und Harzen 367.
Drogen, Bestimmung von ätherischen Ölen 300.
Düngemittel, Untersuchung 222.

Eier, Bestimmung der flüchtigen Schwefelverbindungen 385, 398.
Eiereiweiß, Bestimmung in Teigwaren 261.
Eigelb, Bestimmung des Fettgehaltes 166.
Eingemachtes, Bestimmung von schwefliger Säure 451.
Eisen, Makro- und Mikroreaktion mit Thioglykolsäure 225; Nachweis, mittels Katalyse 131; von Schwefel und Phosphor 132; schneller Nachweis in stark eisenhaltigem Brunnenwasser 264. — Bestimmung, von Mischungen mit seinen Oxyden 58; von Schwefel 102; colorimetrische, mit Ferron 57; mit Resorcinaldoxim 57, 58; in Fruchtsaft und Wein 198. — Trennung von Aluminium und Mangan 309; quantitative Trennung von Kupfer und Mangan und Bestimmung 119. — Mit Zink überzogenes, Porigkeitsprobe 214.
Eisenhüttenlaboratorium, Handbuch (Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute) 282 [L].
Eisen^{III}-Ion, Nachweis neben größeren Mengen an Kupfer 130.
Eisen^{III}-salze, potentiometrische Prüfung der Genauigkeit der Rhodanidtitration mit Quecksilber^{II}-salz 44.
Eisenschwamm, Bestimmung von Carbid-Kohlenstoff 58.
Eiweiß, Bestimmung der Qualität in Gemüse 194.
Elektroskopometer zur Messung der Lichtabsorption 143.
Emulsion, durch Schlagen von Butter, Zucker und Ei erzeugte, Prüfung der Stabilität 358.
Entfärbungslösungen, Bestimmung des aktiven Chlors 299.
Erdalkaligruppe und Schwefelammoniumgruppe, Trennungsgang in Gegenwart des Phosphat-Ions 125.
Erden, seltene, polarographische Bestimmung von Europium in Gemischen 161.
Erdöle, oxydierte, elektrometrische Titration des Säuregehaltes 459.
Erdöl-Emulsionen, chemische Trennungsmethoden 368.
Erdölfraktionen, Bestimmung des Anilinpunktes 458.
Erze, Bestimmung kleiner Mengen Zinn 59.
Ester ätherischer Öle, Bestimmung 301.
Europium, polarographische Bestimmung in Gemischen seltener Erden 161.

Fällungsreaktionen, photoelektrische Bestimmung des Endpunktes 142, 143.
Färbungen, Bestimmung der Lichtechtheit 298.
Farbbäder, gebrauchte, Bestimmung von Farbstoffen 299.
Farbstoffe, Bestimmung, von Stickstoff nach Kjeldahl 209; in gebrauchten Farbbädern 299. — Wasserunlösliche, Mikronachweis in Fasern 77.
Farbstoffaufnahme, Messung bei substantiven Färbungen von Textilien 295.
Fasern, Nachweis von wasserunlöslichen Farbstoffen 77.
Feigenkaffee, Nachweis der Milchgefäße und der Milchröhren 73.
Fenchel, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 300.
Ferromolybdän, potentiometrische Bestimmung von Molybdän 240.
Feste Körper, Mikrobestimmung des spezifischen Gewichtes 133.

Fette, Nachweis der Verdorbenheit 186, 442, 444; mit Hilfe der Kreis-Reaktion 358. — Nachweis und Bestimmung von Methylketonen 185; Bestimmung, des Säuregrades 357; der Verseifungszahl 443; der Kreis-Reaktion 444; der Dienzahl 440, 441; der Jodzahl 441; von Wasser 438; in Lebensmitteln 440; in Lebertran-Emulsionen 446; in Milch 266; des Gehaltes in fetthaltigen Stoffen 166; in Kakaoerzeugnissen 448; Schnellbestimmung in Schokolade 450. — Gehärtete, Nachweis und Bestimmung, von Nickelspuren 444; in Butter 356. — Natürliche, Fraktionieraufsatz zur qualitativen und quantitativen Prüfung 369. — Einführung äquivalenter Ausdrucksformen für die Öl- und Fettkonstanten 361.

Fettgemische, Bestimmung des Gehaltes an Butterfett 357.

Fetthaltige Stoffe, Extraktion 166.

Feuchtigkeit, Bestimmung des Gehaltes in Textilien 207.

Feuerfeste Stoffe, Messung der Wärmeleitfähigkeit 75. — Bestimmung der Feuchtigkeit 75. — Analyse von carborundumhaltigen 75.

Filterbecher, Anwendung in der quantitativen Mikroanalyse 55.

Fingerabdrücke, Sichtbarmachung 383.

Firnis, Nachweis von Harzen 368.

Fischfleisch, chemische Untersuchung der Verdorbenheit 269, 270, 271. — Bestimmung der flüchtigen Schwefelverbindungen 385, 393; Schnellbestimmung der Feuchtigkeit 271. — Biochemische Eigenschaften von frischem und verdorbenem 271.

Fischprodukte, Prüfung durch Bestimmung der Neßler-Zahl 270.

Flammenspektralanalyse 29.

Fleckzahl, Bestimmung für Asphalt 372.

Fleisch, Nachweis und Bestimmung von Sulfiten 188. — p_H-Bestimmung 189; Bestimmung, der Qualität 188; der flüchtigen Schwefelverbindungen 385, 391; von Stickstoff 269; der Sauerstoffabsorption 269. – Prüfung der Konsumqualität 269.

Fleischprodukte, Prüfung durch Bestimmung der Neßler-Zahl 270.

Flüchtige Bestandteile, Bestimmung, in festen Brennstoffen 159; in Koks 456.

Flüssigkeiten, Mikrobestimmung des spezifischen Gewichts 133. — Untersuchung der Schmierwirkung 366. — Alkoholisch vergorene, Identifizierung und Bestimmung der Milchsäure 175. — Gefärbte, p_H-Bestimmung 336.

Flugzeugöle, Bestimmung der Stabilität 364.

Fluor, spektrographischer Nachweis 384. — Bestimmung, kleinster Mengen 360; in Aprikosenpulpe 196; in Silicatgesteinen 92; in fluorhaltigen Substanzen 354; in Lebensmitteln 359.

Fluorescenzindikatoren, Tabelle 341.

Fluorescenzmikroskopie, Lichtquellen 138. — Anwendung zur Untersuchung von Textilien 286.

Fluorescin, Anwendung zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd 144.

Flußläufe, Beurteilung des Verschmutzungsgrades mit Hilfe der Permanganatzahl 264.

Formaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.

Fruchtsaft, colorimetrische Bestimmung von Eisen 198.

Fructose, Bestimmung 277; jodometrisch 280; kleiner Mengen, auch in Gegenwart von Saccharose 278.

Frühlingskräuter, mikroskopische Untersuchung 72.

Galactose, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442. — Jodometrische Bestimmung 277.

Gallen, mikroskopische Charakterisierung 303.

Gasbildungsvermögen, Bestimmung von Mehlen 256.

Gase, höhere Kohlenwasserstoffe enthaltende, Bestimmung des Gehaltes an Wasserstoff 457.

Gasreaktionen (H. J. Schumacher) 335 [L].

Geflügel, Prüfung der Konsumqualität 269.

Gemüse, Bestimmung, schwefelhaltiger ätherischer Öle 193; der Eiweißqualität 194.

Gerstenmehl, Nachweis neben Weizen- und Roggenmehl 257.

Geschoß, Nachweis von Blut 380.
Gesteine, Bestimmung der Alkalien 436.
Getreideprodukte, Veraschungsmethoden 258.
Gewürze, Bestimmung von ätherischen Ölen 300.
Gifte, gerichtlich-chemischer Nachweis (H. Lieb) 378 [L].
Glasfilterröhrchen 54.
Glucosamin, Bestimmung 280.
Glucose, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442. — Jodometrische Bestimmung 276, 277; Bestimmung kleiner Mengen, auch in Gegenwart von Saccharose 278. — Unterscheidung von Saccharose und Lactose 281.
Glucuronsäure, Bestimmung 280.
Glühlampen, gasgefüllte, Mikroanalyse des Inhalts 78.
Glutathion, Bestimmung 280.
Glykogen, Bestimmung in Austern 271.
Gras, Bestimmung von Chlor 372.
Grünmalz, Nachweis von Saccharose 453, 454.
Gummi, Bestimmung von Schwefel 462; Messung der Plastizität 463. — Quillard-Ofen zur Prüfung der Brennbarkeit 464.
Gummimischungen, Bestimmung des freien Kohlenstoffs 463.

Härte, Bestimmung, in Wasser 191, 192, 264; in phosphathaltigen Wässern 190.
Hahnenfuß, knolliger, siehe Ranunculus bulbosus.
Halogene, Bestimmung, durch Erhitzen mit Kaliumpermanganat 348; volumetrisch 348, 350; durch Reduktion mit metallischem Zink 349; mit Silbernitrat 349; mittels der Natriumperoxyd-Zucker-Methode 350; mittels der Natrium-Ammoniak-Methode 351; Halbmikrobestimmung 350; Serienbestimmung 354; Bestimmung in organischem Material 347, 348, 349, 352; Mikro- und Halbmikrobestimmung in organischen Verbindungen 61, 151. — Trennung von Alkyl- und Arylhalogen 355.
Halogenide, organische, Mikro-Molekulargewichtsbestimmung 135.
Hammelfett, Nachweis in Butter 356.
Hansagelb, Mikronachweis in Fasern 77.
Hansarot, Mikronachweis in Fasern 77.
Harze, Nachweis in fettem Öl oder Firnis 368. — Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen 367.
Heu, Bestimmung von Kupfer nach der Diäthyldithiocarbamat-Methode 315.
Honig, Nachweis von Stärkesirup 40.
Hydrierbenzine, Untersuchung 461.
Hydroxylgruppen, Mikrobestimmung 70.
Hydroxylzahl, Bestimmung für Öle 442.
Hygroskopische Substanzen, Herstellung von kleinen Einwagen 52.

Indanthrenfarbstoffe, Mikronachweis in Fasern 77.
Indikatoren 341. — Mischindikatoren 342. — Indikatorpapiere 342. — Universalindikatorpapier „Merck“ 342. — Azoindikatoren mit quaternärer Ammoniumgruppe, Anwendung und Darstellung 343. — Neutralisationsindikatoren 343. — Indikatoreigenschaften von Verbindungen, die gleichzeitig mehrere für Indikatoren charakteristische Atomgruppen enthalten 344.
Ingwer, Untersuchung 453.
Invertzucker, Bestimmung, in Gegenwart von Phosphaten 278; kleiner Mengen, auch in Gegenwart von Saccharose 278. — Feststellung der Gesetzmäßigkeiten bei der Reaktion mit kupferhaltigen alkalischen Lösungen 280.
Isländisches Moos, mikroskopische Charakterisierung 303.

Jasminöl, Bestimmung der Ester 301.
Jod, Bestimmung, neben Brom 352; in organischen Verbindungen 353; in selenhaltigen organischen Verbindungen 352; des Gehaltes in Luft 305; in kohlenstoffarmen Verbindungen 351.
Jodzahl, Meso- und Mikrobestimmung 441.

Kälteöle, Prüfapparat 365.
Käserinde, Bestimmung des Fettgehaltes 166.

Kaffee, Nachweis von Saccharose 453.
Kaffeesurrogate, Nachweis der Milchgefäße und der Milchröhren 73.
Kakaobohnen, Bestimmung des Theobromins 450.
Kakaobutter, Nachweis von Fremdfett 73.
Kakaoerzeugnisse, Nachweis von Lecithinzusatz 74. — Untersuchung 448.
Kakaokerne, Bestimmung von Tannin 447.
Kalium, colorimetrische Schnellbestimmung mit Dipikrylamin 435; photometrische Bestimmung in Bodenauszügen, Pflanzenaschen usw. 436; titrimetrische Bestimmung als phosphormolybdänsaures Salz 436.
Kalium-Ionen, Nachweis neben Magnesium-, Natrium- und Ammonium-Ionen 129.
Kalk, Schnellbestimmung 60.
Kamille, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 300.
Kapok, Nachweis von Akundfasern 286.
Kartoffeln, Bestimmung, der Kochgüte 198; von Stickstoff unter Verwendung von Selen 452.
Kartoffelstärke, Bestimmung in Wurstwaren 187.
Kationen, qualitativer Trennungsgang, ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff 124; innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe 124. — Trennungsgang der Schwefelammonium- und der Erdalkaligruppe in Gegenwart des Phosphat-Ions 125.
Kautschuk, Bestimmung der wasserlöslichen Anteile 461; Messung der Plastizität 463. — Anprallmaschine zur Prüfung 463.
Ketone, Farbreaktionen mit m-Dinitrobenzol 442.
Kieselsäure, Nachweis 129.
Klären, konduktometrische Bestimmung der Dichte 273.
Kobalt, Schnellbestimmung in Stählen 58.
Kohlenasche, Untersuchung des Schmelzverhaltens 457.
Kohlendioxyd, Bestimmung, in natürlichen Carbonaten 183; in Luft 262.
Kohlendioxyd-Entwickler für die Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Dumas 51.
Kohlenhydrate, Chemie (F. Micheel) 347 [L].
Kohlenoxyd, Bestimmung in Luft 262.
Kohlenstoff, Bestimmung in reinen organischen Substanzen sowie in festen und flüssigen Brennstoffen 458; Mikrobestimmung in organischen Borverbindungen 67; Anwendung von Silber als Adsorbent bei der Bestimmung in salzhaltigen Böden 352. — Freier, Bestimmung in Gummimischungen 463.
Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, Heizgranate 50. — Absorptionsapparat 50.
Kohlenteerpeche, Beurteilung 371.
Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Tabakrauch 201.
Kohlenwasserstoffgruppen, Bestimmung in Leichtöl 459.
Koks, Bestimmung, des wahren spezifischen Gewichtes 456; des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen 456.
Konditoreiwaren, Wasserbestimmung 259.
Konserven, Untersuchung auf Zinn 158.
Konstantan, potentiometrische Analyse 44.
Korrosionsprodukte an elektrischen Kontakten, Mikroanalyse 76.
Korrosionsuntersuchung 216, 217, 221. — Schnellprüfungsmethode 216. — Korrosionsmessung von Metallen 217. — Untersuchung des Verlaufes der Korrosion an Hand von Kontaktphotographien 220. — Untersuchung der Korrosion, von Metallen 221; von leichten Aluminium-Legierungen 221.
Kraftstoffe, Bestimmung der Dampfblasenbildung 364.
Krauseminze, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 300, 301.
Kreatinin, Bestimmung, unter Verwendung von Aluminiumhydroxyd zur adsorptiven Entfernung störender Begleitsubstanzen 72; colorimetrisch 71; in Bouillonersatzmitteln 189, 267. — Beeinflussung der stufenphotometrischen Bestimmung durch fremde Stoffe 71.
Kreide, chemisch gefällte, Bewertung (A. Merz) 284 [L].
Krypton-Stickstoff-Gemische, Mikro-Gasanalyse 78, 80.

Kunstseidespinnereien, schnelle Bestimmung von Schwefelwasserstoff 295.
Kunststoffprüfung, physikalische Verfahren 74, 75.
Kupfer, Nachweis, in Legierungen 142; an Schußverletzungen 379. — Bestimmung, als Kupfer I-sulfid 140; argentometrisch 140; nach Schachkeldjan mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach Lange 410; in Tomatenpüree 154; in Nahrungsmitteln 154, 155; colorimetrisch in Nahrungsmitteln 156; in Textilien 206; in Stoffen 290; im Rauhfutter nach der Diäthyldithiocarbamat-Methode 315; photometrisch in reinen Metallen und Stählen 141; maßanalytische Schnellbestimmung in Legierungsbestandteilen 255. — Trennung von Eisen und Mangan und Bestimmung 119.
Kupferspuren, Ausscheidung aus natürlichen Wässern 192.
Kupfer-Zellwolle, Unterscheidungsreaktionen 291, 292. — Trennung von Wolle 293.

Lackanalyse, Anwendung der Verseifungsgeschwindigkeit 209.
Lackfilme, Bestimmung der Viscositätsänderung während der Lösungsmittelverdunstung 212.
Lactose, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442. — Jodometrische Bestimmung 276. — Unterscheidung von Glucose und Saccharose 281.
Lävulose, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.
Lanitalfaser, Erkennungsreaktionen 204; Brauchbarkeit der Mikrotrockendestillation zur Erkennung 205.
Latex, Bestimmung der wasserlöslichen Anteile 461; Schnellbestimmung des Kautschukgehaltes 463. — Chemische Untersuchungsmethoden 464.
Lavendelöl, Bestimmung der Ester 301.
Lebensmittel, Bestimmung, von Blausäure 265; von Fluor 359, 360; der flüchtigen Schwefelverbindungen 385; des Fettes 440.
Lebertran, Bestimmung in Malzextrakt mit Lebertran 304.
Lebertran-Emulsionen, Bewertung 446.
Lecithin, Nachweis in Kakaoerzeugnissen 74. — Bestimmung in Kakaoerzeugnissen 450.
Leder, Bestimmung des Fettgehaltes 166.
Legierungen, Nachweis von Kupfer 142.
Legierungsbestandteile, Bestimmung, durch Anwendung von Zinnamalgam 255; in Rotguß- und Bronzematerialien 253.
Leichenteile, spektrographischer Alkaloidnachweis 383.
Leichtmetall-Legierungen, Bestimmung von Silicium durch direkten Kieselsäureaufbau 421, 422.
Leichtöle, Bestimmung von Kohlenwasserstoffgruppen 459.
Leinmehl, Bestimmung von Chlor 372.
Leinöl, refraktometrische Bestimmung der Jodzahl 366.
Leinsaat, Bestimmung von Öl nach der Refraktometermethode 187.
Lichtabsorption, Messung mittels eines Elektroskopometers 143.
Lichtechtheit, Bestimmung von Färbungen 298.
Lignin, Farbnachweis in den Zellmembranen der Textilfasern 296. — Bestimmung in Bastfasern 206.
Lignosulfosäuren, Isolierung und Untersuchung in Sulfitzellstoffablaugen 221.
Lithium, Nachweis mit Urotropin 434.
Luft, Nachweis geringer Mengen Quecksilber 262. — Bestimmung, von Quecksilberdämpfen 262; von Kohlenoxyd 262; von Kohlendioxyd 262; geringer Mengen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff 263; von Dinitrochlorbenzol 263; des Jodgehaltes 305; colorimetrische Bestimmung von Schwefelwasserstoff 263. — Chemische Analyse der Nebelkerne 81.

Magnesia, Schnellbestimmung 60.
Magnesium, Bestimmung 60; volumetrisch nach der Oxychinolin-Permanganat-Methode 61; photometrische Bestimmung von Kupfer 141; Glühen des Phosphatniederschlages bei der Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat 14.
Magnesium-Ionen, Nachweis neben Kalium-, Natrium- und Ammonium-Ionen 129.

Magnesiumsalze, Reaktion mit Jod und Alkali 61.
Mais, refraktometrische Bestimmung des Ölgehaltes 357.
Maltose, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442. — Bestimmung, nach Bertrand 169; jodometrisch 277.
Malz, Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit 275.
Malzextrakt mit Lebertran, Bestimmung des Lebertrans 304.
Mangan, Nachweis in wäßriger Lösung 131. — Bestimmung 310; in Seewasser 265; in Stoffen 290; Bestimmung und Vorkommen in Textilien 289. — Trennung, von Aluminium und Eisen 309; von Eisen und Kupfer und Bestimmung 119.
Mannose, Bestimmung 277, 280.
Margarine, Bestimmung von Wasser 438.
Markierungsfarben, Prüfverfahren 213.
Maßanalyse, Anwendung der flüssigen Amalgame von Zink, Cadmium, Blei und Wismut als Reduktionsmittel 143. — Lichtelektrische, Theorie und Praxis 104.
Mastitisstreptokokken - Ausscheidungen, Nachweis in Sammelmilchproben 266.
Meerwasser, Bestimmung von Zink 190.
Mehl, Untersuchungsmethoden (P. Pelshenke) 256 [L]. — Nachweis von Schwefeldioxyd 257.—Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Perboraten 258; Bestimmung, des Gasbildungsvermögens 256; des Rohrzuckers 259; des Zusatzes von Bitterkrautsamen 259; refraktometrische Bestimmung der diastatischen Kraft 258. — Sanitätstechnische Analyse 259.
Mennige, Bestimmung von freiem Bleioxyd 427.
Mercaptane, potentiometrische Titration 45.
Mercerisation, Prüfung in Gegenwart von Farbstoffen 297.
Metalle, Mikrobestimmung in organischen Borverbindungen 68. — Korrosionsmessung 217; coloriskopische Untersuchung der Korrosion 221. — Reine, photometrische Bestimmung von Kupfer 141.
Metallspuren, Nachweis an Schußverletzungen 378.
Methylketone, Nachweis und Bestimmung in Fetten 185.
β-Methyl-Umbelliferon, Fluorescenzindikator 341.
Mikroanalyse, quantitative, Anwendung der Filterbecher 55.
Mikrobüretten 54.
Mikro-Druckpipette 55.
Mikro-Elektrophorese-Zelle 138.
Mikro-Exsiccator 52.
Mikro-Ofen 53.
Mikro-Photometrie, Anwendung von Sperrschicht-Photozellen 136.
Mikrowaagen, Raum zur Aufstellung 46. — Ausführung von Wägungen 47.
Mikro-Wägetechnik 48, 49.
Mikrozentrifuge 57.
Milch, Untersuchung 265. — Nachweis, von Spuren oxydierender Stoffe 266; von Mastitisstreptokokken-Ausscheidungen 266. — Bestimmung, des Milchfettes 266; des Gefrierpunktes 267; des Gehaltes an Vitamin C 267; der flüchtigen Schwefelverbindungen 385, 394. — Entfärbung von Methylenblau durch Streptococcus thermophilus und Bakterium coli in sterilisierter Milch 266.
Milcherzeugnisse, Bestimmung der flüchtigen Schwefelverbindungen 385, 396.
Milchfett, Bestimmung des Gehaltes in Sahnenheringen 269.
Milchpulverproteine, Bestimmung in Milchschokolade 451.
Milchsäure, Identifizierung und Bestimmung in alkoholisch vergorenen Flüssigkeiten 175. — Bestimmung, in Butter 356; colorimetrisch in Tomatenerzeugnissen 194.
Milchschokolade, Untersuchung 448. — Bestimmung von Milchpulverproteinen 451.
Milchzähne, Bestimmung von Fluor 360.
Milchzucker, Bestimmung in Kakaoerzeugnissen 449.
Mineralien, Ermittlung des Brechungsvermögens 140.
Mineralöle, Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Ölen 362. — Farbbestimmung 362.
Mineralölraffination, Wasserbestimmung in den Abfallsäuren 370.

Mineralstoffe, Bestimmung in Kakaoerzeugnissen 448.
Mischfaserproblem, Untersuchung 288.
Mischgarne, Bestimmung von Zellwolle 292.
Mischgewebe, Bestimmung von Zellwolle 292.
Mischindikatoren 342.
Molekulargewicht, Mikrobestimmung 135.
Molybdän, Tüpfelnachweis in Stählen 131. — Potentiometrische Bestimmung in Ferromolybdän 240.
Monoolefine, Bestimmung in Leichtölen 459.
Monosaccharide, direkte Titration mit ammoniakalischer Kupferlösung 279.
Morphin, Farbreaktion 374. — Bestimmung, in Tinctura opii simpl. 374; im Opium nach der Kalkmethode 374, 376; Halbmikrobestimmung im Opium 373.
Mus, Bestimmung von schwefliger Säure 451.

Nahrung und Ernährung (H. Glatzel) 255 [L].
Nahrungsmittel, Bestimmung, von Blei 153; kleiner Mengen Zink 153; von Kupfer 154, 156; von Kupfer, Blei und Zink 154, 155; elektrolytische Bestimmung von Zink 158; volumetrische Bestimmung von Arsen 158; kleiner Mengen von Arsen 159; Mikrobestimmung von Borsäure 69.
Nahschuß, Nachweis 378.
Naphthene, Bestimmung in Leichtölen 459.
Naphthol AS, Fluorescenzindikator 341.
Naphtholderivate, Anwendung als Fluorescenzindikatoren 341.
1-Naphthol-4-sulfosäure, Fluorescenzindikator 341.
α-Naphthylamin-4-sulfosäure, Fluorescenzindikator 341.
Natrium, Bestimmung, in Gegenwart der anderen Alkalimetalle, der Erdalkalien und des Ammoniums mit Magnesium-Uranylacetat 434; mit Kalium-Caesium-Wismutnitrit 435.
Natrium-Ionen, Nachweis neben Magnesium-, Kalium- und Ammonium-Ionen 129.
Natriumstannatlösungen, Bestimmung von Gesamtalkali und freiem Alkali 404.
Nebelkerne der Luft, chemische Analyse 81.
Nelkenöl, Bestimmung der Chloraminzahl 301, 302.
Neßler-Zahl, Bestimmung zur Charakterisierung von Fisch- u. Fleischprodukten 270.
Neusilber, potentiometrische Analyse 44.
Neutralisations-Indikatoren, Bestimmung der Durchlässigkeitskurven 343.
Nickel, Nachweis an Schußverletzungen 380; Mikronachweis von Spuren in Stahl 76. — Nachweis und Bestimmung von Spuren in gehärteten Fetten 444.
Nickelin, potentiometrische Analyse 44.
Nickelüberzüge, galvanische, Prüfverfahren 214, 215.
Nicotin, colorimetrische Bestimmung im Tabak 198; gravimetrische Bestimmung im Tabak 199.
Niob, Farbreaktion in Gegenwart von Titan 131.
Nitrat, Bestimmung, mit Hilfe von Permutiten 334; neben Nitrit 268.
Nitrit, Bestimmung, neben Nitrat 268; in Pökelfleischbrühe 188; in Pökelsalz 268.
Nitroverbindungen, Mikro-Molekulargewichtsbestimmung 135.
Nonylaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.
Nucleinphosphor, Bestimmung in Pferdebohnen 452.

Obst, getrocknetes, Bestimmung von schwefliger Säure 451.
Öl, Nachweis der Ranzigkeit 442. — Bestimmung, der Hydroxylzahl 442; der Kreis-Reaktion 444; der Slighzahl 364; der Zahl der Doppelbindungen 367; der Benetzungsfähigkeit 366; der Verunreinigung durch Wasser 368; in Leinsaat nach der Refraktometermethode 187; refraktometrisch in Mais 357; refraktometrisch in Aleurites-Samen 440. — Unterscheidung mineralischer, tierischer und pflanzlicher Öle 362. — Dunkle Öle, Bestimmung des Trübungspunktes 363. — Fette Öle, Nachweis von Harzen 368. — Einführung äquivalenter Ausdrucksformen für die Öl- und Fettkonstanten 361.

Ölsaaten, quantitative Extraktion auf kaltem Weg 302.
Olefine, Bestimmung in Leichtölen 459.
Opium, mikroskopische Charakterisierung 303. — Bestimmung von Morphin, nach der Kalkmethode 374, 376; Halbmikrobestimmung 373.
Orangeat, Unterscheidung von solchem aus Apfelsinenschalen und solchem aus Pomeranzenschalen 197.
Organisches Material, Bestimmung, von Halogenen 347, 348; der Bromide durch selektive Oxydation 377.
Organische Stoffe, Bestimmung in Abwässern 193.
Organische Substanzen, Bestimmung von Kohlenstoff 458; Mikrobestimmung, von Schwefel 64, 65; des Molekulargewichts 135; von Stickstoff 146, 148; von Halogen 151.
Organische Verbindungen, Bestimmung, von Chlor und Brom 350; von Fluor 351,354; von Chlor neben Brom 352; von Jod 353; von Schwefel und Chlor gleichzeitig 353; von Bor 354; von Arsen 436, 437; von Phosphor 437; von Chlor 438; von Brom 438; von Quecksilber 438; von Stickstoff, auch in halogenhaltigen 438; Mikro- und Halbmikrobestimmung von Halogenen 61. — Quantitative Mikro- und Ultramikro-Oxydation 145. — Kohlenstoffarme, Bestimmung von Jod 351. — Fluorhaltige, Bestimmung des Fluorgehaltes 354. — Selenhaltige, Bestimmung von Jod 352.
Oxalis acetosella, mikroskopische Untersuchung 72.
Oxalsäure, freie, colorimetrische Bestimmung in Bädern für die anodische Oxydation von Leichtmetallen 142.
Oxamidsäure, Bestimmung in Zuckerrüben 274.
Oxyaldehyde, Farbreaktionen mit m-Dinitrobenzol 442.
Oxydationsmittel, Nachweis von Spuren in Milch 266.
Oxydationszahl, Bestimmung von Butterplasma 355.
Oxyketone, Farbreaktionen mit m-Dinitrobenzol 442.

Paraffine, Bestimmung in Leichtöl 459.
Paraldehyd, Untersuchung über die Giftwirkung 383.
Pektin, Bestimmung in Citronensäften 453.
Pektinstoffe, Farbnachweis in den Zellmembranen der Textilfasern 296. — Bestimmung 194.
Perborate, Nachweis und colorimetrische Bestimmung im Mehl 258.
Permutite, Verwendung in der analytischen Chemie 328.
Petroleumgase, gecrackte, Bestimmung von Butenen 371.
Petrolpeche, Beurteilung 371.
Pferdebohnen, Bestimmung von Nucleinphosphor 452.
Pflanzenmaterial, Nachweis von Saccharose 453.
Phenole, Mikro-Molekulargewichtsbestimmung 135.
Phenolphthalin, Anwendung zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd 144.
Phosphat, Bestimmung im Wasser 264. — Trennung von Kationen mit Hilfe von Permutiten 334.
Phosphatüberzüge, Prüfung der Widerstandsfähigkeit 218.
Phosphor, Nachweis in Eisen und Stahl 132. — Bestimmung, des Atomgewichtes 124; in organischem Material 437.
Phosphorsäure, polarographische Bestimmung 6. — Glühen des Phosphatniederschlags bei der Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat 14. — Abscheidung in der qualitativen Analyse 125, 126.
Phthaline, Anwendung zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd 144.
Physikalische Chemie (Werner Kuhn) 336 [L].
Pigmente, Analyse auf altchinesischen „Orakelknochen“ 77.
Plastizität, Messung von Kautschuk und Gummi 463.
Pökelfleisch, Kennzeichen der Güte 188.
Pökelfleischbrühe, Bestimmung der Nitrite 188.
Pökelsalz, Bestimmung von Nitrit 268.
Polarographie, Bestimmung von Europium in Gemischen seltener Erden 161. — Titrationen mit polarometrischer Endpunktsanzeige 1.
Polysaccharide, Chemie (F. Micheel) 347 [L].

Poren, Nachweis in schützenden Überzügen 214.
Porree, Bestimmung schwefelhaltiger ätherischer Öle 193.
Potentiometrie 43. — Bestimmung der Calcium-Ionen-Konzentration 43; Titration, von Eisen$_{III}$-salzen mit Lauge 44; von Mercaptanen 45. — Prüfung der Genauigkeit der Rhodantitration mit Quecksilber$_{II}$-salz 44. — Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan, Saxoniametall und ähnlichen Legierungen 44.
Püree, Bestimmung von schwefliger Säure 451.
Puffer 344. — Universalpuffer 344. — Puffergemische für das p_H-Gebiet von 1,1—6,3 345.
Purin-Abkömmlinge, Mikrobestimmung von Stickstoff 147.
Pyrimidin-Abkömmlinge, Mikrobestimmung von Stickstoff 146, 147.

Quecksilber, Nachweis neben Arsen 125; fraktionierter Nachweis 129. — Bestimmung, in Luft 262; in organischen Verbindungen 438.
Quillard-Ofen, zur Prüfung der Brennbarkeit von Gummi 464.

Radierstellen, Feststellung auf Dokumenten 382.
Radieschen, Bestimmung schwefelhaltiger ätherischer Öle 193.
Raffineriegase, Bestimmung von Butenen 371.
Ranunculus bulbosus, mikroskopische Untersuchung 72.
Ranzigkeit, Nachweis in Speisefetten 442, 443.
Rauhfutter, Bestimmung des Kupfers nach der Diäthyldithiocarbamat-Methode 315.
Rettich, Bestimmung schwefelhaltiger ätherischer Öle 193.
Rhabarberpräparate, Nachweis von Rheum rhaponticum 304.
Ricinussamen, quantitative Extraktion auf kaltem Weg 302, 303.
Rinderfett, Nachweis in Butter 356.
Rohanthracen, dienometrische Bestimmung des Anthracens 371.
Roheisen, photometrische Bestimmung von Kupfer 141.
Rohfaser, Bestimmung in Kakaoerzeugnissen 449.
Rohrzucker, Bestimmung im Mehl 259.
Rohrzuckermelassen, Verhältnis des Aschegehaltes zur spezifischen Leitfähigkeit 273.
Rohzucker, Bestimmung reduzierender Zucker 277.
Rotguß, Bestimmung von Zinn 253.

Saccharose, Nachweis in Pflanzenmaterial 453. — Jodometrische Bestimmung 277. — Feststellung der Gesetzmäßigkeiten bei der Reaktion mit kupferhaltigen alkalischen Lösungen 280. — Unterscheidung von Glucose und Lactose 281.
Säure, freie, Bestimmung in Superphosphat 222.
Säureäquivalentzahl, Bestimmung für Fette und Öle 362.
Säuregehalt, Bestimmung in gerbsäurehaltigen Tinten 76; elektrometrische Titration in oxydierten Erdölen 459. — Säuregehalt von Whisky, Veränderung durch Alter und Lagerungsbedingungen 454.
Säuren, Bestimmung im Teer 371. — Organische, Mikro-Molekulargewichtsbestimmung 135.
Sahnenheringe, Bestimmung des Milchfettgehaltes 269.
Salatöl, Bestimmung von Wasser und von dessen Löslichkeit 187.
Salbeiöl, Bestimmung der Ester 301.
Salicylaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.
Salpeter, Bestimmung in Sauerkohl 194.
Sand, Bestimmung in Kakaoerzeugnissen 448.
Sandelholzöl, Bestimmung der Chloraminzahl 301, 302.
Santonin, Bestimmung in Wurmsamen 304.
Sauerklee siehe Oxalis acetosella.
Sauerkohl, Bestimmung von Salpeter 194.
Sauerstoff, Bestimmung, in Fleisch 269; in Wasser 264; ununterbrochene Bestimmung und Aufzeichnung des Gehaltes in fließendem Wasser 190.
Saxoniametall, potentiometrische Analyse 44.
Schellack, Bestimmung von Auripigment 210. — Einfluß von Auripigment auf die Analyse 211.
Schmelzen, Mikrobestimmung des Brechungsexponenten 135.
Schmelzverhalten, Bestimmung von Kohlenasche 457.

Schmieröle, Untersuchung 360, 361. — Messung der Viscosität bei tiefen Temperaturen 369. — Für Kraftfahrzeuge, Ermittlung der Alterungsneigung 363.
Schokolade, Untersuchung 448. — Schnellbestimmung von Fett 450.
Schriftalter, Bestimmung, in Urkunden 382; in Tintenschriften 382.
Schußverletzungen, Nachweis, von Blei 378; von Metallspuren 378.
Schußwaffe, Nachweis von Blut 380.
Schutzraumluft, Schnellkontrolle auf Kohlendioxyd 262.
Schwefel, Nachweis in Eisen und Stahl 132. — Bestimmung, neben Chlor in organischen Verbindungen 353; in Stahl und Eisen 102; in Wolle 208; im Extrakt der Seidenrinde 286; in Gummi 462; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 64, 65.
Schwefelammoniumgruppe und Erdalkaligruppe, Trennungsgang in Gegenwart des Phosphat-Ions 125.
Schwefeldioxyd, Nachweis in Mehl 257. — Bestimmung geringer Mengen in Luft 263; Schnellbestimmung in getrockneten Aprikosen 194.
Schwefelverbindungen, flüchtige, Untersuchung und Bestimmung 385.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung geringer Mengen in Luft 263; colorimetrische Bestimmung in Luft 263; schnelle Bestimmung in Kunstseidespinnereien 295.
Schwefelwasserstoffgruppe, Trennung der Kationen 124.
Schweflige Säure, Bestimmung, in Süßmosten 74; in Obst, Eingemachtem usw. 451.
Secale cornutum, Nachweis im Brot 259.
Seewasser, Bestimmung von Mangan 265.
Seidenrinde, Bestimmung von Schwefel im Extrakt 286.
Seife, Bestimmung von Wasser 439.
Selen, katalytische Wirkung bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 244. — Gebrauch bei der Stickstoffbestimmung in Kartoffeln 452.
Selenige Säure, potentiometrische Bestimmung mit Silber-Ion 431.
Seleninsäuren, analytische Verwendung 185.
Senfgas, Nachweis 215; Goldchloridreaktion 216.
Silber, Tüpfelreaktion 141. — Verwendung als Adsorbent für Halogenverbindungen bei der Bestimmung von Kohlenstoff in salzhaltigen Böden 352.
Silicatgesteine, Bestimmung von Fluor 92.
Silicium, Bestimmung durch direkten Kieselsäureaufbau 421.
Silumin, Bestimmung von Silicium durch direkten Kieselsäureaufbau 421, 422.
Slighzahl, Bestimmung für Öle 364.
Sorbit, Nachweis in Wein 455.
Sorbose, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.
Speisefette, Nachweis der Ranzigkeit 442, 443.
Speisen, fertige, Bestimmung von Bleispuren 158.
Speiseöle, Nachweis und schnelle Bestimmung von Blei 446.
Spektralanalyse, flammenspektralanalytische Beobachtungen 29.
Sperrschicht-Photozellen, Anwendung in der Mikro-Photometrie 136.
Spezifisches Gewicht, wahres, Bestimmung von Koks 456; Mikrobestimmung von Flüssigkeiten und festen Körpern 133.
Stärke, volumetrische Bestimmung mittels Jodids 260.
Stärkesirup, Nachweis in Honig 40.
Stahl, Tüpfelnachweis von Molybdän 131; Nachweis von Schwefel und Phosphor 132; Mikronachweis von Nickelspuren 76. — Bestimmung von Schwefel 102; photometrische Bestimmung von Kupfer 141; Schnellbestimmung von Kobalt 58.
Stahlindustrie, Anwendung der chemischen Analyse (R. Weihrich) 283 [L].
Stickstoff, Bestimmung, in Fleisch 269; in organischen Verbindungen 438; in Kartoffeln unter Verwendung von Selen 452; nach Kjeldahl in Farbstoffen 209; Mikrobestimmung, in Pyrimidin-Abkömmlingen 146; in schwer verbrennlichen organischen Substanzen 146; in organischen Substanzen 148, 149, 150; katalytische Wirkung des Selens bei der Bestimmung nach Kjeldahl 244; Kohlendioxydentwickler für

die Mikrobestimmung nach Dumas 51. — Apparatur zur Halbmikro-Kjeldahl-Bestimmung 211.
Stickstoff-Argon-Mischungen, Mikro-Gasanalyse 78.
Stickstoffverbindungen, colorimetrische Bestimmung in der Zuckerrübe 274.
Stillingiawurzel, Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl 300.
Stoffe, Bestimmung von Kupfer und Mangan 290.
Streptococcus thermophilus, Bestimmung in sterilisierter Milch nach der Methylenblau-Methode 266.
Substanzen, hygroskopische, Herstellung von kleinen Einwagen 52. — Schwer verbrennliche, Mikrobestimmung von Stickstoff 146.
Süßmoste, Bestimmung von schwefliger Säure 74.
Sulfat, Bestimmung mit Hilfe von Permutiten 334.
Sulfinsäuren, analytische Verwendung 185.
Sulfite, Nachweis und Bestimmung in Fleisch 188.
Sulfitzellstoff-Ablaugen, Isolierung und Untersuchung der Lignosulfosäuren 221.
Sulfophthaleine, Bestimmung des Indikatorexponenten 342.
Superphosphat, Bestimmung der freien Säure 222.

Tabak, Untersuchung 198. — Colorimetrische Bestimmung des Nicotins 198; gravimetrische Bestimmung des Nicotins 199. — Vorgänge beim Tabakrauchen 203.
Tabakrauch, Untersuchung 198. - Bestimmung, der festen Bestandteile 199; der fest-flüssigen Bestandteile 201.
Tannin, Bestimmung in Kakaokernen 447.
Tantal, Farbreaktion in Gegenwart von Titan 131.
Tee, Bestimmung von Fluor 360.
Teer, Bestimmung der Säuren 371.
Teigwaren, Bestimmung von Eiereiweiß 261.
Terpene, Mikro-Molekulargewichtsbestimmung 135.
Terpentinöl, Bestimmung der Chloraminzahl 301, 302.
Textilfasern, Farbreaktionen der Zellmembranen 296. — Bestimmung der Wasseraufnahme 207.
Textilhilfsmittel, Bestimmung der schutzkolloiden Wirkung 285.
Textilien, Untersuchung 204, 285; mit Hilfe der Fluorescenzmikroskopie 286. — Bestimmung und Vorkommen von Mangan 289; Bestimmung, von Kupfer 206; des Feuchtigkeitsgehaltes 207; Messung der Farbstoffaufnahme bei substantiven Färbungen 295.
Textilmaterialien aus Wolle-Baumwolle, Bestimmung der Wolle 289.
Theobromin, Bestimmung in Kakaobohnen 450.
Tinctura opii simpl., Bestimmung von Morphin 374.
Tinten, gerbsäurehaltige, Bestimmung des Säuregehaltes 76.
Titrationen mit polarometrischer Endpunktsanzeige 1.
Tomatenerzeugnisse, colorimetrische Bestimmung von Milchsäure 194.
Tomatenkonserven, Untersuchung 451.
Tomatenpüree, Bestimmung von Kupfer 154.
Tovote-Öl, Untersuchung 361.
Tran, Nachweis mittels der Tortelli-Jaffe-Reaktion 446.
Trockenmilchpulver, Bestimmung der flüchtigen Schwefelverbindungen 385, 396.
Trübungspunkt, Bestimmung in dunklen Ölen 363.

Überzüge, Nachweis von Poren 214. — Bestimmung der Dicke 215.
Umbelliferon, Fluorescenzindikator 341.
Universalindikatoren 342.
Urin, Bestimmung der Bromide durch selektive Oxydation 377.
Urkunden, Bestimmung des Schriftalters 382.

Veilchenblätteröl, Bestimmung der Ester 301.
Verbandstoffe, Nachweis der Zellwolle 304.
Verdorbenheit, Bestimmung, von Fischfleisch 269, 270, 271; von Fleisch 270.
Verkokungsrückstand, Bestimmung in festen Brennstoffen 159.
Verseifungszahl, betriebliche Bestimmung 443.

Verzuckerungsfähigkeit, Bestimmung von Malz 275.
Viscose, Analyse 208. — Trennung von Wolle 293.
Viscose-Kunstseide, Unterscheidungsreaktionen 291.
Viscose-Zellwolle, Unterscheidungsreaktionen 291, 292.
Viscosität, Messung von Schmierölen bei tiefen Temperaturen 369.
Vistragarn, Unterscheidungsreaktionen 291.
Vitamin C, Bestimmung des Gehaltes in frischer Milch 267.

Walöl, Nachweis der Verfälschung durch Brennöl 359.
Wasser, Analyse 189, 190. — Nachweis und Bestimmung von Ammoniak 264. — Bestimmung, der Härte 191, 264; der Härte in phosphathaltigem 190; von Phosphat 264; des kolloidal gebundenen 143; der Löslichkeit in Salatöl 187; von Blei, Kupfer und Zink mit Dithizon 155; in Konditoreiwaren 259; in den Abfallsäuren der Mineralölraffination 370; in Fetten, Butter und Margarine 438; in Seifen 439; in Kakaoerzeugnissen 448; colorimetrische Bestimmung des gelösten Sauerstoffs 264; Schnellbestimmung im Brot 258. — Fließendes, ununterbrochene Bestimmung und Aufzeichnung des Sauerstoffgehaltes 190. — Natürliches, Ausscheidung von Kupferspuren 192. — Brunnenwasser, schneller Nachweis von Eisen 264. — Flußläufe, Brauchbarkeit der Permanganatzahl zur Beurteilung des Verschmutzungsgrades 264. — Seewasser, Bestimmung von Mangan 265.
Wasseraufnahme, Bestimmung von Textilfasern 207.
Wasserlösliche Anteile, Bestimmung in Kautschuk 461.
Wasserstoff, Bestimmung des Gehaltes in Gasen, die gleichzeitig höhere Kohlenwasserstoffe enthalten 457; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 67.
Wasserstoff - Ionen - Konzentration, Bestimmung, lichtelektrisch 104, 105; colorimetrisch 336; spektrophotometrisch in gefärbten Flüssigkeiten 336; mit dem Bürkerschen Hämoglobinometer 339; Salzfehler und andere Fehlerquellen 339; Präzisionsverfahren mittels des Pulfrich-Photometers 340; volumetrisch 340; laufende Überwachung 340.
Wasserstoffperoxyd, Nachweis mit Phthalinen 144.
Wein, Nachweis von Sorbit 455. — Bestimmung von Fluor 360; colorimetrische Bestimmung von Eisen 198.
Weißzucker, photoelektrische Bewertung 275.
Weizen, Bestimmung von Chlor 372.
Weizenmehl, Nachweis und Messung der die diastatische Spaltung beherrschenden Faktoren 257.
Weizenschrot - Gärmethode, Untersuchung der die Ergebnisse beeinflussenden Faktoren 258.
Weizenstärke, Bestimmung in Wurstwaren 187.
Wertpapiere, Prüfung 383.
Whisky, Veränderung des Säuregehaltes durch Alter und Lagerungsbedingungen 454.
Widerstandsfähigkeit, Prüfung von Phosphatüberzügen 218.
Wismutamalgam, Anwendung als Reduktionsmittel in der Maßanalyse 143.
Wismut-Ionen, Untersuchung von Fällungsvorgängen in Gegenwart von Blei-Ionen mit Hilfe der radioaktiven Isotope 21.
Wolle, Bestimmung, von Schwefel 208; in Textilmaterialien aus Wolle-Baumwolle 289. — Trennung von Zellwolle 293.
Wollfett, colorimetrische Schnellbestimmung 370.
Wollstragarn, Unterscheidungsreaktionen 291.
Wurmsamen, Bestimmung des Santonins 304.
Wurstwaren, Bestimmung von Kartoffel- und Weizenstärke 187.

Xylose, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 442.

Yperit, Nachweis 215.

Zellmembran, Farbreaktionen für Textilfasern 296.
Zellwolle, Nachweis in Verbandstoffen 304. — Bestimmung, neben Baumwolle 292, 293; in Mischgarnen und

Mischgeweben 292. — Messung der Längsquellung 295. — Chemische und mikroskopische Unterscheidung 291.

Zichorienwurzeln, Nachweis der Milchgefäße und der Milchröhren 73.

Zigaretten, Apparat zum Verrauchen für die Nicotinbestimmung 200.

Zigarettenrauch, Untersuchung 202.

Zink, Nachweis an Schußverletzungen 380. — Volumetrische Bestimmung kleiner Mengen 60; photometrische Bestimmung von Kupfer 141; Bestimmung, kleiner Mengen in Nahrungsmitteln 153, 154, 155; im Meerwasser 190; gleichzeitige Bestimmung von metallischem Zink und Zinksulfid im Zinkoxyd 60; elektrolytische Bestimmung in Nahrungsmitteln 158.

Zinkamalgam, Anwendung als Reduktionsmittel in der Maßanalyse 143.

Zinkoxyd, gleichzeitige Bestimmung von metallischem Zink und Zinksulfid 60.

Zinksulfid, Nachfällung mit Mercurisulfid 59. — Gleichzeitige Bestimmung neben metallischem Zink im Zinkoxyd 60.

Zinn, Nachweis, in Gegenwart von Antimon 130; in Konserven 158. — Photometrische Bestimmung von Kupfer 141; colorimetrische Bestimmung 58; Bestimmung in Rotguß und Bronze 253; gravimetrische Bestimmung kleiner Mengen in Erzen 59; maßanalytische Schnellbestimmung in Legierungsbestandteilen 255.

Zucker, Untersuchung 272. — Bestimmung 280; jodometrisch 276, 277; der Asche 272; konduktometrisch 272, 273; der Asche in Rohrmelassen 273; der Asche in Rüben 273; in Kakaoerzeugnissen 449; in Tomatenkonserven 452; konduktometrische Bestimmung der Dichte von Säften und Klären 273; direkte Titration mit ammoniakalischer Kupferlösung 279. — Fällung durch die Hydroxyde der Schwermetalle in alkalischen Flüssigkeiten 281. — Unterscheidung von Raffinade, Weißzucker und Melis 275. — Reduzierende, Bestimmung 278; in Handelsprodukten und Rohzuckern 277.

Zuckerchemie (F. Micheel) 347 [L].

Zuckerrüben, Bestimmung, des Aschegehaltes 273; der oxalogenen Stoffe 274; colorimetrische Bestimmung der Stickstoffverbindungen 274.

Zuckersäfte, konduktometrische Bestimmung der Dichte 273.